JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

H. WIELAND

BAND 546

MIT 50 FIGUREN IM TEXT UND AUF 1 TAFEL

1941
(Nachdruck 1960)

ERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

P. 105/41/I

P. 378/60

© Verlag Chemie, GmbH. 1941
Printed in Germany. Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.
Druck: Lessing Druckerei, Wiesbaden
Verlagsnummer 6015

Inhalt des 546. Bandes.

Seite

Clemens Schöpf und Friedrich Roß, Die Konstitution der Usninsäure. II. 1

Berichtigung 40

Franziska Pruckner, August Oestreicher und Hans Fischer, Rotationsdispersion und scheinbare Inaktivität einiger Chlorophyllderivate 41

Hans Fischer und August Oestreicher, Neue Teilsynthesen von Methylphäophorbid a aus Chlorin e_6-triester 49

Nils Andreas Sörensen, Brechung und Absorption ungesättigter Verbindungen. Mit 18 Figuren im Text 57

Robert Purrmann, Die Synthese des Xanthopterins. Über die Flügelpigmente der Schmetterlinge. X. 98

Heinrich Wieland und Erich Joost, Zur Kenntnis des Kryptosterins. Über die Nebensterine der Hefe. VI. Mit 2 Figuren im Text 103

Feodor Lynen, Über den aeroben Phosphatbedarf der Hefe. Ein Beitrag zur Kenntnis der Pasteur'schen Reaktion. Mit 6 Figuren im Text 120

Georg Wittig und Gustav Pieper, Über gehemmte und beschleunigte Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Dibiphenylen-äthylen. Mit 17 Figuren im Text 142

Georg Wittig und Gustav Pieper, Über die beschleunigte Autoxydation von Äthern und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Dibiphenylen-äthylen. Mit 2 Figuren im Text 172

Wilhelm Steinkopf, Reinhard Leitsmann und Karl Heinz Hofmann, Studien in der Thiophenreihe. LVII. Über α-Polythienyle 180

Wilhelm Steinkopf, Helmut Frömmel und Jan Leo, Studien in der Thiophenreihe. LVIII. Di- und Triäthylthiophene . . 199

Wilhelm Steinkopf und Helmut Engelmann, Studien in der Thiophenreihe. LIX. Atophanartige Derivate des Dibenzothiophens 205

Wilhelm Steinkopf und Max Boëtius, Studien in der Thiophenreihe. LX. Deuterio-thiophen 208

Wilhelm Steinkopf und Helmut Wilhelm, Die Konstitution der Pyrrolblaufarbstoffe 211

Gerhard Hesse, Hans Eilbracht und Franz Reicheneder, Das krystallisierte Calotropis-Harz. III. Mitteilung über afrikanische Pfeilgifte 233

Martin Strell, Zur Kenntnis der Purpurine. Über Purpurin 4. Mit 5 Figuren auf einer Tafel 252

Walther Borsche und Mechtild Wagner-Roemmich, Zur Kenntnis der Benzisoxazole. IV. 273

Seite

Walther Borsche und Alfred Herbert, Zur Kenntnis der Benzisoxazole. V. Die Acetylierung von 4-, 2- und 3-Bromtoluol nach Friedel-Crafts 277

Walther Borsche und Alfred Herbert, Synthesen mit 5-Nitro-2-brom-acetophenon 293

Alphabetisches Autorenregister.

Boëtius, Max, siehe Wilhelm Steinkopf.

Borsche, Walther, und Mechtild Wagner-Roemmich 273.

Borsche, Walther, und Alfred Herbert 277, 293.

Eilbracht, Hans, siehe Gerhard Hesse.

Engelmann, Helmut, siehe Wilhelm Steinkopf.

Fischer, Hans, und August Oestreicher 49.

Fischer, Hans, siehe Franziska Pruckner.

Frömmel, Helmut, siehe Wilhelm Steinkopf.

Herbert, Alfred, s. Walther Borsche.

Hesse, Gerhard, Hans Eilbracht und Franz Reicheneder 233.

Hofmann, Karl Heinz, siehe Wilhelm Steinkopf.

Joost, Erich, siehe Heinrich Wieland.

Leitsmann, Reinhard, siehe Wilhelm Steinkopf.

Leo, Jan, siehe Wilhelm Steinkopf.

Lynen, Feodor 120.

Oestreicher, August, siehe Franziska Pruckner.

Oestreicher, August, siehe Hans Fischer.

Pieper, Gustav, siehe Georg Wittig.

Pruckner, Franziska, August Oestreicher und Hans Fischer 41.

Purrmann, Robert 98.

Reicheneder, Franz, siehe Gerhard Hesse.

Roß, Friedrich, siehe Clemens Schöpf.

Schöpf, Clemens, und Friedrich Roß 1.

Sörensen, Nils Andreas 57.

Steinkopf, Wilhelm, Reinhard Leitsmann und Karl Heinz Hofmann 180.

Steinkopf, Wilhelm, Helmut Frömmel und Jan Leo 199.

Steinkopf, Wilhelm, und Helmut Engelmann 205.

Steinkopf, Wilhelm, und Max Boëtius 208.

Steinkopf, Wilhelm, und Helmut Wilhelm 211.

Strell, Martin 252.

Wagner-Roemmich, Mechtild, siehe Walther Borsche.

Wieland, Heinrich, u. Erich Joost 103.

Wilhelm, Helmut, siehe Wilhelm Steinkopf.

Wittig, Georg, und Gustav Pieper 142, 172.

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

546. Band

Die Konstitution der Usninsäure. II[1];

von *Clemens Schöpf* und *Friedrich Roß*[2].

[Aus dem Institut für organische Chemie der Techn. Hochschule in Darmstadt.]

(Eingelaufen am 2. Oktober 1940.)

I.

Für die gelb gefärbte Flechtensäure der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_7$, die *Usninsäure*, sind zwei Spaltungsreaktionen charakteristisch. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser und Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd unter Bildung der *Decarbousninsäure* nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + H_2O \longrightarrow CO_2 + C_{17}H_{18}O_6 \text{ (Decarbousninsäure).}$$

Beim Erwärmen mit Alkali entsteht unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser und gleichfalls unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd neben *Aceton* eine Carbonsäure, die *Usnetinsäure* nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + C_{14}H_{14}O_6 \text{ (Usnetinsäure).}$$

Decarbousninsäure, die keine Carbonsäure sondern ein Enol ist[1], liefert beim Erhitzen mit Alkali unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser und Abspaltung von Aceton ebenfalls Usnetinsäure. Die Carboxylgruppe der Usnetinsäure entsteht erst bei der Alkalispaltung, und man muß annehmen,

[1] I. Mitteilung: C. Schöpf u. K. Heuck, A. **459**, 233 (1927); dort und in den Arbeiten von O. Widman, A. **310**, 230, 265 (1900); **324**, 139 (1902) frühere Literatur.

[2] Dissert. Roß, Techn. Hochschule Darmstadt, 1939 (D 87).

daß der Übergang von Decarbousninsäure in Usnetinsäure auf der Alkalispaltung der Atomgruppierung $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ in der Decarbousninsäure zu $R \cdot COOH$ und Aceton beruht. In der Usninsäure selbst ist dann noch eine CO-Gruppe in das Molekül eingefügt, die bei den Spaltungen durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser als Carboxylgruppe freigelegt und anschließend als Kohlendioxyd abgespalten wird. Auf die Frage, ob diese CO-Gruppe als Lactongruppe oder als Carbonylgruppe im Molekül der Usninsäure vorliegt, und wo sie eingebaut ist, wird im Abschnitt III eingegangen.

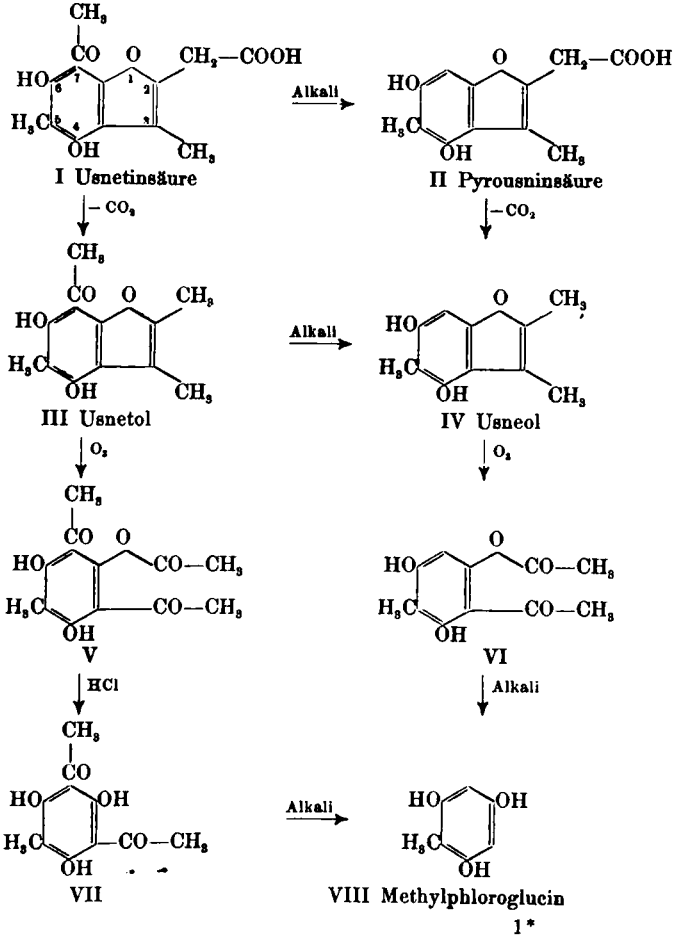
Durch Abbau und Synthese muß es heute als sicher bewiesen gelten, daß der *Usnetinsäure* die Konstitution I zukommt. Der Beweis stützt sich auf den Abbau der Usnetinsäure über die Zwischenstufen III (Usnetol), V und VII zum *Methylphloroglucin* (VIII)[1]). Die Konstitution des aus Usnetol (III) leicht durch Abspaltung eines Acetylrestes darstellbaren *Usneols* (IV; = 2,3,5-Trimethyl-cumarons) ist von F. H. Curd und A. Robertson[2]) durch eine eindeutige Synthese des Usneol-dimethyl- und -diäthyl-äthers bewiesen worden. Die gleichen Autoren haben später ausreichende Gründe dafür angeführt, daß der Acetylrest, durch den das Usnetol sich vom Usneol unterscheidet, an C_7 der Formel IV sitzt, und schließlich den Monomethyläther des *Usnetols* (III) selbst synthetisch erhalten[3]). Mit der Festlegung der Konstitution des Usnetols ist auch die Konstitution der daraus beim Ozonabbau erhaltenen Verbindungen V und VII sicher-

[1]) C. Schöpf u. K. Heuck, a. a. O. S. 241; die dort benutzten Formeln für Usnetol und seine Abbauprodukte tragen die Methylgruppe am Phloroglucinring in der 7-Stellung, was willkürlich angenommen worden war (vgl. a. a. O. S. 244) und die Acetylgruppe am gleichen Atom des chinolartig angenommenen Phloroglucinrings. Sie müssen nach den synthetischen Arbeiten von Robertson und seinen Mitarbeitern durch die obigen Formeln ersetzt werden. Diese gestatten auch allein die zwanglose Formulierung des a. a. O. dargestellten farblosen *Diacetyl-usnetols* und erklären weiter, daß der Monomethyläther und die Monoacetylverbindung des Usnetols, in denen nach den Ergebnissen von F. H. Curd u. A. Robertson (Soc. **1933**, 1174) die Hydroxylgruppe an C_4 reagiert hat, noch eine grüne Eisenchloridreaktion geben.

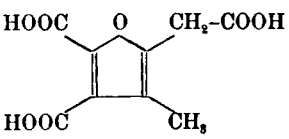
[2]) Soc. **1933**, 714.

[3]) Soc. **1933**, 1175.

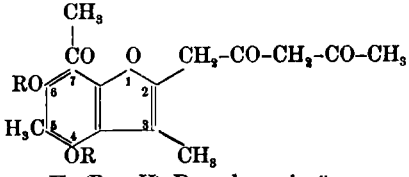
gestellt; letztere ist das *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-trioxybenzol.* Curd und Robertson haben ferner Gründe dafür angeführt, daß in der *Pyrousninsäure* (II), die aus Usnetinsäure (I) durch Abspaltung des Acetylrestes an C_7 entsteht, das Carboxyl an einer der beiden Methylgruppen des Furanrings stehen muß, ein Schluß, der später von Y. Asahina und M. Yanagita durch den Abbau der Usnetinsäure und Pyrousninsäure mit Wasserstoffperoxyd und Alkali zur



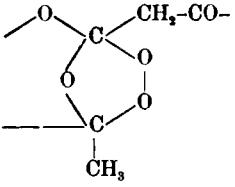
Säure IX[1]) und durch deren experimentelle Verknüpfung mit der Elsholtziasäure (3-Methylfuran-2-carbonsäure) einwandfrei bewiesen wurde. Dieser Abbau zeigte gleichzeitig, daß die Carboxylgruppe der Usnetinsäure und Pyrousninsäure an der Methylgruppe in der 2-Stellung des Cumaronrings haftet[2]), was schließlich auch noch durch die von H. F. Birch und A. Robertson durchgeführte Synthese des Dimethyläthers der Pyrousninsäure (II) bestätigt wurde[3]).



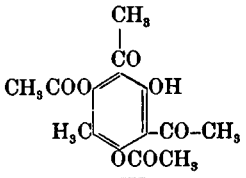
IX



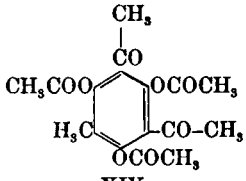
X (R = H) Decarbousninsäure
XI (R = CO.CH$_3$)



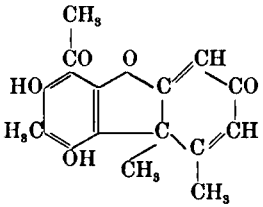
XII



XIII



XIV



XVII Decarbousnol

Aus der so im Sinne der Formel I endgültig aufgeklärten Konstitution der Usnetinsäure und aus dem oben über ihre Entstehung aus Decarbousninsäure Gesagten folgt

[1]) B. **69**, 1646 (1936); über den analogen Abbau des Oximanhydrids der Decarbousninsäure vgl. Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **70**, 1500 (1937).

[2]) Ein weiterer Beweis ist von Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **70**, 66 (1937) durch den Abbau des Dimethyläthers des Pyrousninsäure-methylesters erbracht worden.

[3]) Soc. **1938**, 306.

für die *Decarbousninsäure* eindeutig die Konstitution X, die von allen Bearbeitern dieses Gebietes als die richtige angesehen wird[1,2]). Die von dem einen von uns früher durch Kochen der Diacetylusninsäure mit Essigsäure dargestellte farblose *Diacetyl-decarbousninsäure*, deren Bildung aus Diacetylusninsäure dem Übergang der Usninsäure in Decarbousninsäure völlig analog ist und die beim Verseifen Decarbousninsäure liefert, muß der Konstitution XI entsprechen[3]). Sie gibt dementsprechend noch die gleiche Eisenchloridreaktion wie die Decarbousninsäure selbst.

II.

Um die Konstitutionsformel X für *Decarbousninsäure* auf einem neuen Weg auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir den Ozonabbau der Diacetyl-decarbousninsäure untersucht. Läßt man auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöste *Diacetyl-decarbousninsäure* 1 Mol. verdünntes Ozon einwirken, so kann man aus der i. V. eingedampften Lösung durch Anreiben mit Methanol in etwa 20-proc. Ausbeute ein krystallisiertes, aus Methanol ohne Zersetzung umkrystallisierbares *Monoozonid* der zu erwartenden Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_{11}$ [$= C_{21}H_{22}O_8$ (Diacetyl-decarbousninsäure) + O_3] isolieren. Es schmilzt bei 148° unter Zersetzung, macht beim Erwärmen mit essigsaurer Kaliumjodidlösung Jod frei und gibt noch dieselbe Eisenchloridreaktion wie die Diacetyl-decarbousninsäure, ein Hinweis darauf, daß im Ozonid die Seitenkette $.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ noch unverändert vorliegt. Die Aufspaltung des Ozonids gelingt auf die verschiedenste Weise,

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 4.

[2]) H. F. Birch, D. G. Flynn u. A. Robertson, Soc. **1936**, 1834.

[3]) Wir schreiben der Einfachheit halber die Seitenkette der Decarbousninsäure in der Diketonform; sie ist natürlich enolisiert. In der gleichfalls von dem einen von uns dargestellten nicht mehr sauren farblosen *Triacetyl-decarbousninsäure* (C. Schöpf u. K. Heuck, a. a. O.) ist auch das Enolhydroxyl der Seitenkette acetyliert, wobei es dahingestellt bleibt, nach welcher Seite die Enolisation eingetreten ist. Die gelbe *Tetraacetyl-decarbousninsäure* entsteht durch Eintritt eines weiteren Acetylrestes in die Seitenkette; wir halten die Formel

$$\cdot CH : C(OCOCH_3) \cdot CH : C(OCOCH_3) \cdot CH_3$$

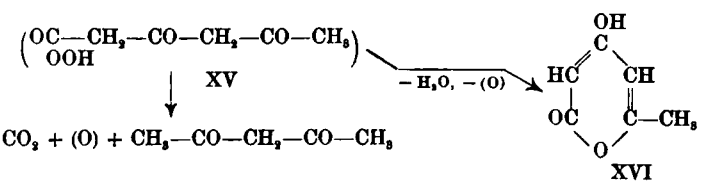
für die wahrscheinlichste.

z. B. durch Kochen mit Essigsäure oder Alkohol, durch kurzes Erwärmen mit methanolischer Salzsäure, durch Zinkstaub in Methanol–Eisessig oder durch katalytische Hydrierung in Essigester. In allen Fällen wird ein schön krystallisiertes, farbloses Spaltstück erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 116° schmilzt. Daß es der Summenformel $C_{15}H_{16}O_7$ entspricht, läßt sich durch die Analyse allein nicht entscheiden, da diese auch auf um einen oder mehrere Acetylreste reichere oder ärmere Verbindungen wie z. B. $C_{17}H_{18}O_8$ oder $C_{13}H_{14}O_6$ stimmen würde. Sicher bewiesen ist die Summenformel $C_{15}H_{16}O_7$ aber durch die Spaltung mit 4n-Natronlauge, die in quantitativer Ausbeute unter Abspaltung von 4 Mol. *Essigsäure* (entsprechend 8 C-Atomem) zum *Methylphloroglucin* (VIII; mit 7 C-Atomen) führt. Sie geht ferner daraus hervor, daß das Spaltstück vom Schmelzp. 116° bei der Verseifung durch kurzes Kochen mit 2n-Sodalösung oder durch Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure in der Kälte unter Abspaltung von 2 Acetylresten in dasselbe *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-trioxybenzol* (VII) übergeht, das auch aus dem in seiner Konstitution aufgeklärten Usnetol (III) durch Ozonspaltung zu V und Abspaltung des am Sauerstoff sitzenden Acetylrestes in V durch alkoholische Salzsäure erhalten wird. Das bei 116° schmelzende Spaltstück $C_{15}H_{16}O_7$ hat danach die Konstitution XIII des *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-diacetoxy-4-oxybenzols;* dementsprechend gibt es noch eine kirschrote Eisenchloridreaktion und läßt sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-triacetoxybenzol* (XIV) acetylieren, das auch entsteht, wenn das aus Usnetol dargestellte 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-dioxy-4-acetoxy-benzol (V) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert wird. Bei der Acetylierung von V mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhält man dagegen unter Acetylierung der zwei freien Hydroxylgruppen und Abspaltung des Acetylrestes vom Hydroxyl an C_4 die Verbindung XIII. Daß der am Hydroxyl an C_4 zwischen den beiden C-Acetylresten stehende Acetylrest schon unter den Bedingungen der Aufarbeitung des Acetylierungsgemisches in Pyridin ver-

seift wird, haben wir auch bei dem aus Usnetol dargestellten 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-dioxy-4-acetoxy-benzol (V) festgestellt.

Die Entstehung der Verbindung XIII bei der Ozonspaltung der aus Diacetylusninsäure dargestellten Diacetyldecarbousninsäure beweist, daß bei der Acetylierung der Usninsäure zu Diacetylusninsäure, die mit Essigsäureanhydrid in Pyridin[1]) oder auch in der für die Acetylierung von Phenolen typischen Weise mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure[2]) gelingt, die eintretenden 2 Acetylreste an die Hydroxylgruppen des Methylphloroglucinrings treten; die Acetylreste werden im Spaltstück XIII wiedergefunden. Die Entstehung der Verbindung XIII beweist ferner, daß in der Decarbousninsäure die Doppelbindung im Furanring an derselben Stelle steht, an der sie auch im Usnetol gefunden wird. Das Auftreten des Spaltstücks XIII steht also in voller Übereinstimmung mit der allgemein angenommenen Formel X für die Decarbousninsäure. Dem Monoozonid dürfte Formel XII zukommen; bei seiner Aufspaltung wird die Seitenkette, die an dem gegen Verseifung empfindlichsten Hydroxyl steht, vor allen anderen Substituenten abgelöst.

Während es ohne Schwierigkeiten gelingt, das Spaltstück XIII in fast quantitativer Ausbeute zu fassen, haben wir uns vergeblich bemüht, die Seitenkette der Decarbousninsäure bei dieser Spaltung in



irgendeiner Form zu fassen. Man sollte erwarten, daß sie zuerst als Persäure (XV) auftritt, die aber dann weiteren Umsetzungen anheimfallen dürfte. Als Umsetzungsprodukte kämen vielleicht *Acetylaceton* (Abspaltung von 1 O und CO_2) oder auch *Triacetsäurelacton* (XVI;

[1]) C. Schöpf u. K. Heuck, a. a. O.

[2]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **71**, 2260 (1938) und B. **72**, 1140 (1939).

durch Abspaltung von 1 O und H_2O) in Frage. Auf beide Verbindungen haben wir in mehreren Versuchen ohne Erfolg geprüft[1]). Es scheint, daß sich die hypothetische Persäure XV in anderer, noch nicht aufgeklärter Weise zersetzt, wobei die Persäure auf den Rest des Moleküls oxydierend wirken könnte. Um das zu vermeiden, haben wir auch die reduktive Spaltung des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids mit Zinkstaub und durch katalytische Hydrierung untersucht. Aber auch hier gelang es nicht, die Seitenkette zu fassen, vielleicht weil sie jetzt der Weiterreduktion anheimfiel. Dafür spricht, daß bei der katalytischen Hydrierung des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids immer erheblich mehr als 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurde. In einem Fall, in dem mit sehr wenig Katalysator scheinbar nur 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurde, war noch unverändertes Ozonid nachweisbar.

Obwohl es demnach bisher nicht gelang, die Seitenkette der Decarbousninsäure beim Ozonabbau zu fassen, so beweist doch das Auftreten des in quantitativer Ausbeute faßbaren, in seiner Konstitution sichergestellten Spaltstücks XIII zur Genüge die Richtigkeit der Formel X für die Decarbousninsäure. Daß sich von dieser Formel die Umsetzungsprodukte der Decarbousninsäure mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Anilin usw. zwanglos ableiten lassen, und daß sie ferner die bei der Alkalispaltung der Decarbousninsäure neben Usnetinsäure auftretenden Spaltstücke erklärt, ist schon von F. H. Curd und A. Robertson[2]) auseinandergesetzt worden.

Die lange Zeit rätselhafte Bildung von *Decarbousnol* aus Decarbousninsäure durch Wasserabspaltung mit konz.

---

[1]) Daß Triacetsäurelacton mit Formaldehyd ebenso leicht quantitativ zu dem von W. Dieckmann u. F. Breest, B. **37**, 3391 (1904) und W. Borsche u. B. K. Blount, B. **65**, 827 (1932) beschriebenen Kondensationsprodukt reagiert wie Dimethyl-dihydroresorcin (Dimedon), wird im Versuchsteil beschrieben. Man könnte auch daran denken, Triacetsäurelacton an Stelle von Dimedon als Aldehydreagens zu verwenden.

[2]) Soc. **1937**, 894. Für die Diacetyl-decarbousninsäure ist die Konstitution XI durch die vorliegende Arbeit bewiesen. Die Monoacetyl-decarbousninsäure von O. Widman, A. **310**, 270 (1900) trägt den Acetylrest vermutlich an dem besonders leicht acylierbaren Hydroxyl in der 4-Stellung des Cumaronrings. Ungeklärt ist in der Chemie der Decarbousninsäure nur noch die Konstitution der sogen. „Usnetinigen Säure" von Curd u. Robertson (Soc. **1933**, 1175), die später in der Literatur nicht mehr erwähnt wird.

Schwefelsäure[1]) oder mit Salzsäure in Eisessig[2]) ist inzwischen von R. T. Foster, A. Robertson und Th. V. Healy durch die Synthese analoger Verbindungen aufgeklärt worden[3]); ihren Ansichten über die Konstitution des Decarbousnols schließen wir uns an. Danach kommt dem Decarbousnol Formel XVII zu, die auch seine Eigenschaften und die Bildung einer Di- und Tetrahydroverbindung bei der katalytischen Hydrierung[3]) befriedigend erklärt. Seine Bildung hat man sich offenbar so vorzustellen, daß unter dem Einfluß des sauren Katalysators eine Verschiebung der Doppelbindung des Furanrings nach der Seitenkette hin im Sinne der Formel XXIX erfolgt, was durch die Reaktionsfähigkeit der CH_2-Gruppe zwischen dem Furanring und der ersten Carbonylgruppe der Seitenkette, sowie durch die Möglichkeit der Herausbildung eines konjugierten Systems zu dieser Carbonylgruppe begünstigt sein dürfte, und daß anschließend der Ring sich schließt.

III.

Da der Ozonabbau der Decarbousninsäure zu einer eindeutigen Festlegung der Lage der bevorzugt reagierenden Doppelbindung führte, lag es nahe, mit der gleichen Methode die *Usninsäure* zu untersuchen[4]). Leitet man in die schwach gelbe Lösung von racemischer *Diacetylusninsäure* in Tetrachlorkohlenstoff so lange verdünntes Ozon ein, bis die Lösung gerade entfärbt ist, wobei 1 Mol. Ozon aufgenommen wird, so erhält man nach dem Aufarbeiten ein aus Essigester–Petroläther gut krystallisierendes *Monoozonid* der zu erwartenden Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_{12}$ [$= C_{22}H_{20}O_9$ (Diacetylusninsäure) + O_3] in 35-proc. Ausbeute[5]). Es schmilzt

[1]) O. Widman, A. **324**, 184 (1902).

[2]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **70**, 1500 (1937); die dort geäußerten Ansichten über die Konstitution des Decarbousnols dürften allein schon aus stereochemischen Gründen unhaltbar sein.

[3]) Soc. **1939**, 1594; vgl. Soc. **1937**, 894.

[4]) Vorläufige Mitteilung darüber: C. Schöpf u. F. Roß, Naturwiss. **26**, 772 (1938).

[5]) Über ein in geringer Menge auftretendes Nebenprodukt der Ozonisation vgl. den Versuchsteil.

bei 152° unter Zersetzung und zeigt die gleiche Eisenchloridreaktion wie Usninsäure und Diacetylusninsäure, ein Hinweis darauf, daß in dem Ozonid die für die Eisenchloridreaktion der Diacetylusninsäure verantwortliche Enolgruppierung noch unverändert vorliegt. Das Ozonid nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff auf; das Reaktionsprodukt hat sich jedoch nicht zur Krystallisation bringen lassen. Sehr übersichtlich verläuft dagegen die Aufspaltung des Ozonids beim Kochen mit Alkohol; es zerfällt dabei zu 70—80 Proc. unter Aufnahme von 1 Mol. Alkohol nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{20}O_{12} + C_2H_5OH \longrightarrow C_{16}H_{16}O_7 + C_7H_{10}O_4 + CO_2 .$$

Es wird also auch hier wie bei den Spaltungen der Usninsäure zu Decarbousninsäure und Usnetinsäure 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten; in den Spaltstücken finden sich alle Kohlenstoff- und Sauerstoffatome des Ozonids wieder.

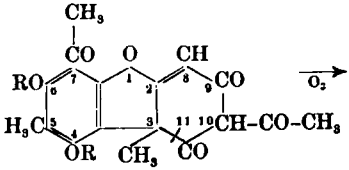
Das Spaltstück $C_7H_{10}O_4$ hat sich als *Acetonoxalester* (XXV) erwiesen, der sich in Form seines krystallisierten Kondensationsproduktes mit o-Phenylendiamin der Formel XXVIII leicht nachweisen läßt. Der Acetonoxalester entstammt der Atomgruppierung, die der Seitenkette $.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ der Decarbousninsäure entspricht. Die einzig mögliche Erklärung für sein Auftreten bei der Ozonspaltung der Diacetylusninsäure ist die, daß in der Usninsäure diese Seitenkette in der Form $:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$ vorliegt. Das Ozon greift an der Doppelbindung an und verwandelt über das Ozonid durch dessen Hydrolyse mit Alkohol (vgl. Formeln XX bis XXV) die CH-Gruppe in die Estergruppe des Acetonoxalesters[1]).

Das zweite Spaltstück der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_7$, das bei 132° schmilzt und keine Eisenchloridreaktion gibt,

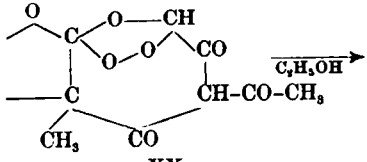
[1]) Die Möglichkeit, daß der Acetonoxalester durch die Ozonspaltung einer Atomgruppierung $.CO.CO.CH_2.\overset{\|}{C}.CH_3$ oder $.CO.\overset{\|}{C}.CH_2.CO.CH_3$ entstanden sein könnte, ist deshalb ausgeschlossen, weil diese Formeln dem Charakter der Usninsäure als 1,3-Diketon und ganz besonders nicht dem alkalischen Abbau zu Aceton und Usnetinsäure Rechnung tragen. Es muß also die Ozonspaltung an der Stelle der Seitenkette angegriffen haben, die im Acetonoxalester als Estergruppe erscheint.

enthält die beiden Acetylgruppen, die bei der Acetylierung der Usninsäure in das Molekül eingetreten sind, und die beim Abbau der Diacetylusninsäure über die Diacetyldecarbousninsäure und deren Ozonid letzten Endes als Acetylgruppen an den phenolischen Hydroxylgruppen des Spaltstücks XIII wiedergefunden werden. Die beiden Acetylreste lassen sich auch hier mit alkoholischer Salzsäure oder konz. Schwefelsäure abspalten. Das in quantitativer Ausbeute entstehende Verseifungsprodukt $C_{12}H_{12}O_5$ schmilzt bei 223° (Sintern ab 195°) und gibt wie Usnetinsäure und Usnetol eine tintenartig blauschwarze Eisenchloridreaktion. Dieses Spaltstück muß den Methylphloroglucinring und die C-Acetylgruppe enthalten, die in allen Abbauprodukten der Usninsäure enthalten sind; die drei darüber hinaus noch vorhandenen Kohlenstoffatome müssen an der Stelle angegliedert sein, an der auch in der Usnetinsäure, Pyrousninsäure usw. das Molekül sich fortsetzt, und zwar müssen sie mit Rücksicht auf die Konstitution dieser Abbauprodukte der Usninsäure den Kohlenstoffatomen C_2 und C_3 des Cumaronrings und der Methylgruppe an C_3 entsprechen. Es folgt daraus für das Abbauprodukt $C_{16}H_{16}O_7$ [1]) die Konstitution XXIII des *3,5-Dimethyl-7-acetyl-4,6-diacetoxy-cumaranons-(2)*; dementsprechend gibt die Verbindung keine Eisenchloridreaktion. Das Carbonyl der Lactongruppe, das in allen anderen Abbauprodukten der Usninsäure nicht vorkommt, muß dabei aus der durch Ozon aufgespaltenen Doppelbindung entstanden sein. Das Verseifungsprodukt $C_{12}H_{12}O_5$ könnte Formel XXIV haben; da es aber bei der Rückacetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin nicht die Verbindung $C_{16}H_{16}O_7$ sondern eine damit isomere Diacetylverbindung liefert, so dürfte zugleich mit der Abspaltung der Acetylreste aus XXIII eine Umlactonisierung nach dem zu dem C-Acetylrest p-ständigen Hydroxyl eingetreten sein, so daß

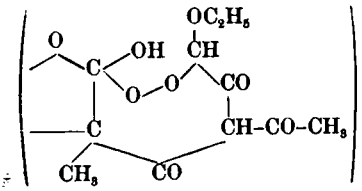
[1]) Diese Summenformel ist durch die Analyse allein nicht mit Sicherheit festzulegen. Sie folgt aber aus der Spaltungsgleichung des Diacetyl-usninsäure-ozonids und aus der quantitativen Abspaltung von 2 Essigsäureresten mit konz. Schwefelsäure unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{12}O_5$.



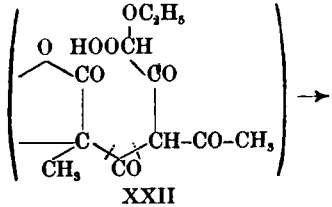
XVIII (R = H) Usninsäure
XIX (R = CO.CH$_3$)



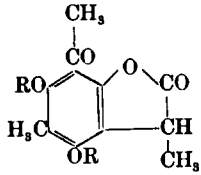
XX



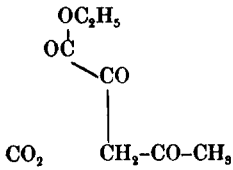
XXI



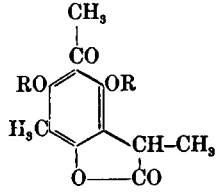
XXII



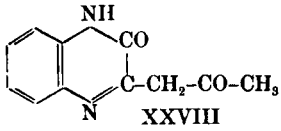
XXIII (R = CO.CH$_3$)
XXIV (R = H)



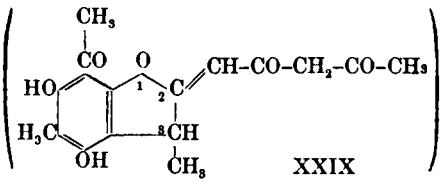
XXV



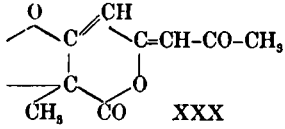
XXVI (R = H)
XXVII (R = CO.CH$_3$)



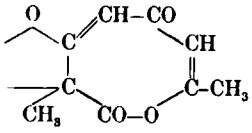
XXVIII



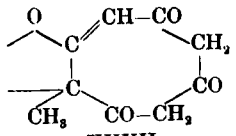
XXIX



XXX



XXXI



XXXII

dem Verseifungsprodukt $C_{12}H_{12}O_5$ die Konstitution XXVI, seiner Acetylverbindung, die keine Eisenchloridreaktion gibt, die Konstitution XXVII zukommen dürfte.

Setzt man nun diese beiden Spaltstücke XXIII und XXV zusammen (XXIX), so erkennt man, daß dem Molekül der Usninsäure zwar das Gerüst der Decarbousninsäure zugrunde liegt, aber in einer Form, in der die Doppelbindung des Cumaronrings der Decarbousninsäure nach der Seitenkette hin verschoben ist. Diese Form (XXIX) ist offenbar in freiem Zustand nicht beständig; sie geht von selbst in die stabile Cumaronform (X) der Decarbousninsäure über, für die die Lage der Doppelbindung im Cumaronring durch den Ozonabbau ebenso sicher bewiesen ist, wie die um ein Kohlenstoffatom verschobene Lage der Doppelbindung im Molekül der Usninsäure durch deren Ozonabbau sichergestellt ist.

Um nun von XXIX aus die Formel der *Usninsäure* abzuleiten, muß man in XXIX bzw. in einer Enolform davon zwei Wasserstoffatome durch die CO-Gruppe ersetzen, die wie bei fast allen Abbaureaktionen der Usninsäure so auch bei der Alkoholyse des Diacetyl-usninsäureozonids als Kohlendioxyd abgespalten wird. Dabei muß diese CO-Gruppe so eingebaut werden, daß sie die gegen Ozon empfindliche Doppelbindung der Usninsäure daran hindert, sich in die offenbar stabilere Lage im Cumaronring zu verschieben, d. h., es muß in Formel XXIX das Wasserstoffatom an C_3 ersetzt sein. Dann bleiben, da von C_3 aus keine Möglichkeit eines Übergreifens der CO-Gruppe nach dem völlig substituierten Methylphloroglucinring der Diacetylusninsäure gegeben ist, nur noch vier Möglichkeiten für die Konstitution der Usninsäure (XVIII, XXX, XXXI und XXXII). Zwei davon (XXX und XXXI) enthalten die fragliche CO-Gruppe als Lactonring; sie sind ausgeschlossen, weil sie ganz besonders die Umsetzungen der Usninsäure mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, bei denen sich Usninsäure wie ein 1,3-Diketon verhält, nicht verstehen lassen. Von den zwei noch verbleibenden ist Formel XXXII gleichfalls ausgeschlossen, weil die daraus abzuleitenden Umsetzungs-

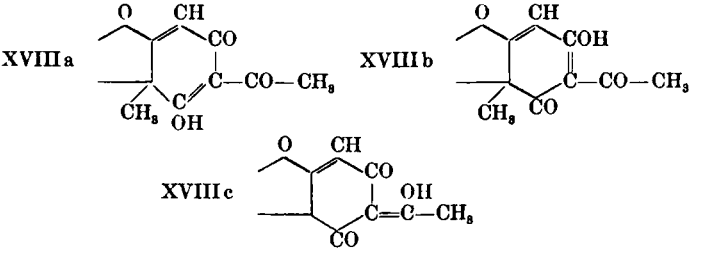
produkte der Usninsäure mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin stereochemisch ebensowenig möglich sind wie bei andern 1,3-Diketonen, die die Diketongruppierung in einem 6-Ring tragen. So bleibt als einzige Möglichkeit Formel XVIII für die Usninsäure, die aus der Erkenntnis heraus, daß Formeln mit einer Lactongruppe den Eigenschaften der Usninsäure nicht Rechnung tragen, zuerst von F. H. Curd und A. Robertson vorgeschlagen wurde[1]). Diese Formel scheint uns heute so gut gestützt zu sein, daß wir sie für die endgültige Formel der Usninsäure halten[2]). Von ihr aus läßt sich die Ozonspaltung der Diacetyl-usninsäure zwanglos im Sinne der Formeln XIX—XXV verstehen. Man muß dabei mit Robertson annehmen, daß die durch eine punktierte Linie gekennzeichnete Stelle im Molekül der Usninsäure besonders leicht hydrolytisch gespalten wird; wir kommen darauf weiter unten noch zurück. Daß das Spaltstück XXIII auch bei der Ozonisation der optisch aktiven Usninsäure in optisch inaktiver Form erhalten wird, ist verständlich, weil einmal bei der Spaltung das Asymmetriezentrum in Mitleidenschaft gezogen wird, und außerdem das Wasserstoffatom am asymmetrischen Kohlenstoffatom C_3 des Spaltstücks XXIII leicht enolisierbar sein dürfte.

Wir haben im übrigen die Usninsäure in XVIII als Triketon formuliert; in Wirklichkeit ist natürlich diese Gruppierung völlig enolisiert und diese Enolgruppe der Grund für die stark saure Natur der Usninsäure. Von den drei möglichen Formeln (XVIIIa—c, vgl. S. 15) dürften nur die beiden ersten in Betracht zu ziehen sein, da im allgemeinen bei enolisierbaren Verbindungen eine ausgesprochene Neigung

[1]) Soc. **1937**, 894.

[2]) Gegen die neuerdings von Y. Asahina, Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 311 (1939); zitiert nach C. **1940**, I, 1507 vorgeschlagenen Formeln für Usninsäure und ihre Derivate lassen sich eine Reihe von schwerwiegenden Einwänden teils chemischer, teils stereochemischer Art erheben, die wir aber nicht im einzelnen diskutieren, da diese Formeln durch den Ozonabbau der Diacetyl-usninsäure und -decarbousninsäure ausgeschlossen sind, der beweist, daß die zwei acetylierbaren Hydroxylgruppen der Usninsäure im Phloroglucinring stehen. Der Phloroglucinring kann danach nicht im Sinne der Formeln von Asahina gebaut sein, die keine zwei acetylierbaren Hydroxylgruppen in dem chinolartig angenommenen Phloroglucinring enthalten.

besteht, eine Enoldoppelbindung in 5- oder 6-Ringen herauszubilden. Welche von beiden Formeln die richtige ist, läßt sich nicht entscheiden. Da Usninsäure weitgehend dissoziiert sein dürfte, so ist nach der Konstitution des Usninsäureions zu fragen. Die Anionen von XVIII a und b sind aber strukturidentisch und unterscheiden sich



nur durch die Lage der Doppelbindungen und den Sitz der elektrischen Ladung[1]; sie stehen also im Verhältnis der Mesomerie zueinander und entsprechen nicht verschiedenen isolierbaren Verbindungen. In ihren Reaktionen wird sich Usninsäure bald so verhalten, als ob sie Formel XVIII a, bald so, als ob sie Formel XVIII b oder auch Formel XVIII c besäße.

IV.

Daß sich von der Usninsäureformel XVIII aus die Umsetzungsprodukte mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Anilin usw., die die charakteristischen Reaktionsprodukte eines 1,3-Diketons sind, zwanglos ableiten lassen, ist schon von R. T. Foster, A. Robertson und Th. V. Healy[2]) betont worden. Wir verzichten darauf, sie hier im einzelnen zu formulieren, zumal erst noch festzustellen ist, welche von den zwei im rechten Ring stehenden Carbonylgruppen der Formel XVIII zusammen mit dem Acetylrest[3]) an der Bildung des Oximanhydrids, Phenylhydrazon-anhydrids[4]) usw. beteiligt ist.

Eine Überraschung bedeutet die leichte hydrolytische oder alkoholytische Spaltbarkeit der in Formel XVIII gekennzeichneten Bindung. Sie ist aber auf Grund der Doppel-

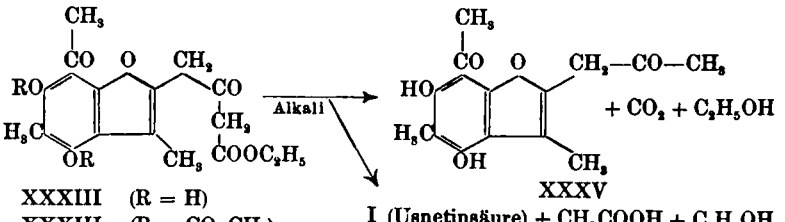
[1]) Das gleiche gilt für XVIII c.

[2]) Soc. **1939**, 1594.

[3]) Der aus Analogie mit der Dehydracetsäure bevorzugt reagieren muß; vgl. C. Bülow, B. **41**, 4161 (1908) u. E. Benary, B. **43**, 1070 (1910).

[4]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **71**, 2262 (1938).

bindungsregel[1]) einigermaßen verständlich, da die fragliche Bindung unter dem Einfluß des Benzolkerns und einer aliphatischen Doppelbindung steht. Auch die Tendenz des Moleküls zur Herausbildung des Cumaronsystems mag in der gleichen Richtung einer leichten Spaltbarkeit dieser Bindung wirken[2]); der hindernde Substituent wird abgespalten. Daß das Molekül gerade an dieser Stelle bevorzugt gespalten wird, geht besonders deutlich aus der von Y. Asahina, S. Mayeda und M. Yanagita[3]) entdeckten Tatsache hervor, daß Usninsäure beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° unter Aufnahme von 1 Mol. Alkohol und Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure (oder Essigester) aus der Triketongruppierung in den sogenannten *Acetusnetinsäure-äthylester* (XXXIII) übergeht. Seine Konstitution folgt daraus, daß er mit Alkali einerseits im Sinne einer Ketonspaltung in *Desacetyl-decarbousninsäure*[4]) (XXXV; = Acetusnetol) und Kohlendioxyd, andrerseits im Sinne einer Säurespaltung des Acetessigesters in *Usnetinsäure* (I) und Essigsäure zerfällt. Daß die isomere Formel XXXIV, die

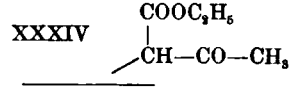


XXXIII (R = H)
XXXIIIa (R = CO.CH_3)

XXXV

I (Usnetinsäure) + CH_3COOH + C_2H_5OH

XXXIV



[1]) O. Schmidt, B. **68**, 795 (1935); **69**, 1855 (1936); dort frühere Literatur.

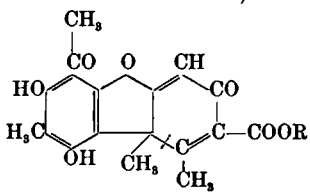
[2]) Dieser Gesichtspunkt ist schon von R. T. Foster, A. Robertson u. Th. V. Healy, a. a. O, angegeben worden.

[3]) Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **13**, 270 (1937); zitiert nach C. **1937**, II, 4049; dieselben B. **70**, 2462 (1937).

[4]) Die Verbindung ist identisch mit der von O. Widman, A. **310**, 265 (1900) zuerst erhaltenen „Isodecarbousninsäure", wie F. H. Curd u. A. Robertson, Soc. **1937**, 895 und unabhängig davon Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **70**, 1500 (1937) gezeigt haben.

diese Spaltungen auch erklären würde, ausgeschlossen ist, haben Y. Asahina und M. Yanagita[1]) nachgewiesen.

Während bei der Bildung des Acetusnetinsäure-äthylesters die fragliche Kohlenstoffbindung alkoholytisch unter Bildung einer Estergruppe aufgespalten wird unter Bedingungen, unter denen gleichzeitig ein Acetylrest aus der Triketongruppierung der Usninsäure[2]) abgespalten wird, wird bei der Bildung der *Usnolsäure*[3]) diese Bindung hydrolytisch unter Bildung einer freien Carboxylgruppe aufgespalten. Die Usnolsäure ist mit der Usninsäure isomer; sie ist aber im Gegensatz zu dieser eine Carbonsäure[3]), und man muß annehmen, daß bei ihrer Bildung, die sich mit konz. Schwefelsäure unter den Bedingungen vollzieht, unter denen Decarbousninsäure in Decarbousnol übergeht, zuerst 1 Mol. Wasser an die gegen Hydrolyse empfindliche Kohlenstoffbindung angelagert und dann die entstandene, wie alle β-Ketosäuren in konz. Schwefelsäure beständige Carbonsäure der Decarbousninsäure[4]) unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser den Decarbousnolringschluß erleidet. Der Usnolsäure kommt danach die zuerst von R. T. Foster, A. Robertson und Th. V. Healy[5]) aufgestellte Formel XXXVI zu, die auch ihre verhältnismäßig



XXXVI (R = H)
XXXVII (R = C_2H_5)

geringe Neigung zur Kohlendioxydabspaltung verstehen läßt. Bei der Decarboxylierung mit Kupfer als Katalysator geht

[1]) B. **72**, 1140 (1939).

[2]) Oder, was auf dasselbe hinauskommt, aus der Diacetylessigestergruppierung des Primärprodukts der Alkoholyse.

[3]) Vgl. O. Widman, A. **324**, 171 (1902); dort frühere Literatur.

[4]) Formel XXXVIII (R = H; —COOH statt —$COOC_2H_5$).

[5]) Soc. **1939**, 1594; vgl. Soc. **1937**, 894. Die neuerdings von Y. Asahina vertretenen Ansichten über die Konstitution der Usnolsäure (Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 311 (1939); zitiert nach C. 1940, I, 1507 sind, da sie von einer falschen Usninsäureformel ausgehen und auch schon aus stereochemischen Gründen, unhaltbar.

Usnolsäure in Decarbousnol (XVII) über[1]). Da beim Übergang der Usninsäure in die Usnolsäure das Asymmetriezentrum der Usninsäure in Mitleidenschaft gezogen wird, ist es verständlich, daß die Usnolsäure auch aus der optisch aktiven Usninsäure in inaktiver Form erhalten wird[2]). Schwer verständlich ist nur der Übergang der Usnolsäure in Decarbousninsäure (X), der sich beim 3-stündigen Kochen mit 80-proc. Essigsäure vollzieht[3]). Man muß wohl annehmen, daß auch in der Usnolsäure die in der Formel XXXVI gekennzeichnete Kohlenstoffbindung ähnlich leicht spaltbar ist, wie die analoge Kohlenstoffbindung in der Usninsäure. Hydrolytische Spaltung dieser Bindung und Decarboxylierung liefert die Decarbousninsäure. Der Übergang der aus Usninsäure-anilid mit konz. Schwefelsäure entstehenden „*Anilino-usnolsäure*"[4]) in Decarbousninsäure ist analog zu formulieren; nur wird hier außerdem noch der Anilinrest durch das Kochen mit Essigsäure abgespalten, die auch Usninsäureanilid zu Usninsäure und Anilin verseift. In ähnlicher Weise hat man sich schließlich auch den Übergang der Usnolsäure in Decarbousninsäure-anilid vorzustellen, der sich unter Aufnahme von 1 Mol. Anilin und Abspaltung von Kohlendioxyd vollzieht[5]). Wesentlich für die leichte Spaltbarkeit der in Formel XXXVI gekennzeichneten Kohlenstoffbindung der Usnolsäure scheint der Einfluß der Carboxylgruppe zu sein, den sie über die dazwischen liegende Doppelbindung hinweg ausüben kann; Decarbousnol (XVII), dem diese Carboxylgruppe fehlt, geht mit Anilin nicht in Decarbousninsäure-anilid über[6]).

[1]) F. H. Curd u. A. Robertson, Soc. **1937**, 900 und unabhängig davon Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **70**, 1500 (1937).

[2]) Die Spaltung der Usnolsäure in optische Antipoden, die nach der Konstitutionsformel XXXVI möglich sein sollte, ist noch nicht durchgeführt worden.

[3]) Y. Asahina u. M. Yanagita erwähnen dies im theoretischen Teil ihrer Arbeit B. **72**, 1141 (1939); im experimentellen Teil sind aber keine weiteren Angaben darüber zu finden.

[4]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **72**, 1145 (1939).

[5]) O. Widman, A. **324**, 183 (1902).

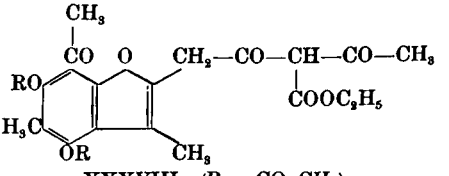
[6]) O. Widman, A. **324**, 187 (1902); Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **70**, 1502 (1937).

Den Übergang der Usninsäure in *Decarbousninsäure* und *Usnetinsäure* kann man angesichts der leichten alkoholytischen und hydrolytischen Spaltbarkeit der in der Usninsäureformel XVIII angezeichneten Kohlenstoffbindung gleichfalls so formulieren, daß man als erste Stufe der Reaktion die hydrolytische Spaltung dieser Bindung unter Herausbildung einer Carboxylgruppe annimmt. Nicht ganz ausgeschlossen ist aber auch die andere Möglichkeit, daß wenigstens teilweise das Triketonsystem der Usninsäure zwischen C_{10} und C_{11} gespalten wird, und daß die Decarboxylierung dann die Folge der Neigung zur Verschiebung der Doppelbindung unter Herausbildung des Cumaronrings ist. Ein analoger Mechanismus kommt auch für die Aufspaltung des Ozonids in Frage; es muß wohl dahingestellt bleiben, ob auf der hypothetischen Zwischenstufe XXII der Ozonspaltung zuerst links oder rechts von der später als Kohlendioxyd austretenden Carbonylgruppe hydrolytisch gespalten wird oder ob hier und bei der Hydrolyse der Usninsäure beide Reaktionen nebeneinander herlaufen. Für die Frage der Konstitution der Usninsäure ist der Mechanismus dieser Spaltung ohne Bedeutung.

Sehr eigenartig ist, daß die Acetylierung der Hydroxylgruppen des Phloroglucinrings die Spaltbarkeit der gegen Hydrolyse empfindlichen Kohlenstoffbindung der Usninsäure wesentlich erhöht. So konnten Y. Asahina und M. Yanagita[1]) zeigen, daß die *Diacetylusninsäure* schon mit siedendem Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol. Alkohol in ein „*Äthoxylat*" übergeht, das auch dann als inaktive Verbindung gewonnen wird, wenn man von der d-Diacetylusninsäure ausgeht. Dem Äthoxylat muß die Konstitution XXXVIII zukommen[2]), da es bei kurzer Berührung mit konz. Schwefelsäure unter

[1]) B. **72**, 1140 (1939); die aus Diacetylusninsäure durch Verseifen einer Acetylgruppe hervorgehende Monoacetyl-usninsäure verhält sich, wie Y. Asahina und M. Yanagita, B. **71**, 2260 (1938) fanden, völlig analog. Wir besprechen daher die Reaktion nur für den Fall der Diacetylusninsäure.

[2]) Y. Asahina, Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 311 (1939); zitiert nach C. **1940**, I, 1506.



XXXVIII (R = CO.CH_3)

Abspaltung der Acetylgruppen und Ringschluß in den Äthylester der Usnolsäure (XXXVII) übergeht. Durch diesen Übergang ist auch bewiesen, daß die Spaltung des Moleküls der Diacetylusninsäure tatsächlich an der in Formel XVIII gekennzeichneten Kohlenstoffbindung und nicht etwa zwischen C_{10} und C_{11} eingetreten ist. Bei der Usninsäure selbst geht wie oben erwähnt die Aufspaltung mit Alkohol erst unter energischeren Bedingungen vor sich, unter denen auch noch ein Acetylrest aus der Seitenkette abgespalten wird. In dem gleichen Sinne der Erleichterung einer Spaltbarkeit der gegen Hydrolyse empfindlichen Kohlenstoffbindung der Usninsäure durch die Acetylierung der Kernhydroxyle kann man die Tatsache deuten, daß die Diacetylusninsäure schon bei 3-stündigem Kochen ihrer Lösung in 60-proc. Essigsäure unter Abspaltung von 91 Proc. der Theorie Kohlendioxyd den Abbau zu Diacetyl-decarbousninsäure erleidet[1]), während Usninsäure, wie wir jetzt festgestellt haben, unter den gleichen Bedingungen nur 12 Proc. der Theorie Kohlendioxyd verliert, und größtenteils unverändert zurückgewonnen wird.

Zu den Reaktionen, bei denen die in Formel XVIII gekennzeichnete Bindung alkoholytisch gespalten wird, könnte auch der noch nicht geklärte Übergang des Oximanhydrids der Usninsäure in eine um 1 Mol. Methanol reichere Verbindung unter dem Einfluß von Natriummethylat[2]) gehören.

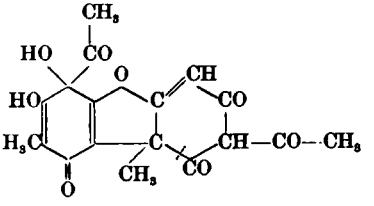
V.

Bei der Oxydation mit Permanganat geht Usninsäure, wie O. Widman[3]) gefunden hat, unter Aufnahme von

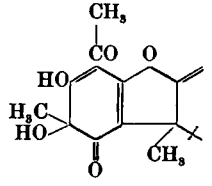
[1]) C. Schöpf u. K. Heuck, a. a. O.
[2]) O. Widman, A. **310**, 254 (1900).
[3]) A. **310**, 277 (1900).

einem Sauerstoffatom in die *Usnonsäure* über, für die wir Formel XXXIX vorgeschlagen haben[1]). Wir kommen zu dieser Formulierung auf Grund folgender Überlegungen: Die Bildung der Usnonsäure ist offenbar eine Phenoldehydrierung.

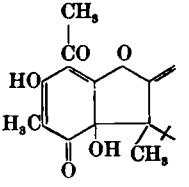
XXXIX



XL



XLI



Während nämlich Usninsäure mit Blei(IV)-acetat Usnonsäure liefert, wird die Diacetylusninsäure, in der die phenolischen Hydroxylgruppen geschützt sind, von Blei(IV)-acetat nicht angegriffen[2]). Da in der Usninsäure das Hydroxyl in der 4-Stellung des Cumaronrings am reaktionsfähigsten ist, so dürfte an dieser Stelle die Dehydrierung erfolgen, was zur Bildung eines o- oder p-Chinols Anlaß geben kann. Danach wären drei Formeln (XXXIX—XLI) möglich. In der Usnonsäure ist nun die in den Formeln gekennzeichnete Bindung gegen Alkoholyse ebenso empfindlich wie in der Usninsäure. Usnonsäure wird durch Alkohol analog wie Usninsäure unter Aufnahme von 1 Mol. Alkohol und Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure (oder Essigester) zu dem „*Iso-oxyacetusnetinsäure-äthylester*" (Formel analog XXXIII; Phloroglucinring entsprechend XXXIX) abgebaut, der bei der Alkalispaltung eine „*Iso-oxyusnetinsäure*" (Formel analog I; Phloroglucinring entsprechend XXXIX) liefert[3]). Die

[1]) Naturwiss. **26**, 772 (1938).
[2]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **71**, 2260 (1938).
[3]) Y. Asahina, M. Yanagita u. S. Mayeda, B. **70**, 2462 (1937).

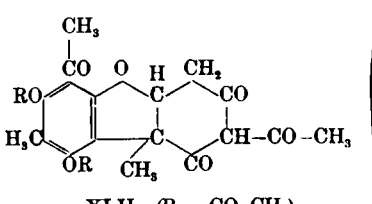
Beziehungen dieser „Iso-oxy"-Verbindungen zum Acetusnetinsäure-äthylester (XXXIII) und zur Usnetinsäure (I) sind dadurch sichergestellt, daß sich die Iso-oxy-Verbindungen durch Reduktion mit Zinkstaub in XXXIII bzw. I in derselben Weise umwandeln lassen, wie Usnonsäure mit Zinkstaub Usninsäure zurückliefert[1,2]).

Iso-oxyacetusnetinsäure-äthylester und Iso-oxyusnetinsäure werden in optisch aktiver Form erhalten, wenn man sie von der d-Usninsäure ausgehend über die d-Usnonsäure darstellt; bei der Reduktion geht die optische Aktivität verloren[2]). Daraus, und aus der Tatsache, daß die Iso-oxyusnetinsäure mit Wasserstoffperoxyd und Alkali die Furancarbonsäure IX liefert, schließen Y. Asahina und M. Yanagita[2]) mit Recht, daß das neu eingetretene Sauerstoffatom am Sechsring des Cumaronskeletts sitzen muß, und daß der Furanring in der Iso-oxyusnetinsäure als solcher vorliegt. Mit dieser Feststellung ist die Formel XLI für die Usnonsäure, bei deren Annahme die Iso-oxyusnetinsäure keinen Furanring mehr enthalten würde, ausgeschlossen. Formel XLI ist ferner unhaltbar, weil sie die leichte alkoholytische Spaltung der Usnonsäure nicht erklärt. Wie das Beispiel der noch zu besprechenden Dihydrousninsäure zeigt, genügt schon die Absättigung einer Doppelbindung, um die fragliche Bindung gegen Alkoholyse unempfindlich zu machen. In den Formeln XXXIX und XL steht dagegen die gegen Alkoholyse empfindliche Bindung wie in den Formeln der Usninsäure und Usnolsäure unter dem Einfluß zweier ungesättigter Systeme, des Chinolrings und der aliphatischen Doppelbindung. Zwischen Formeln XXXIX und XL eine exakte Entscheidung zu treffen, ist z. Zt. noch nicht möglich; wenn wir XXXIX vorziehen, so ist das mehr oder weniger willkürlich.

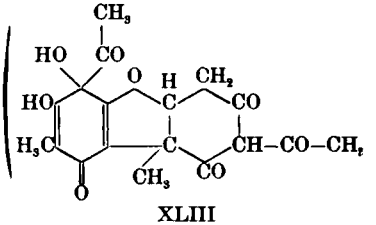
Für die durch katalytische Hydrierung der Diacetylusninsäure darstellbare farblose *Diacetyl-dihydrousninsäure*[1]) scheint uns Formel XLII am wahrscheinlichsten zu sein, da wir annehmen, daß die Doppelbindung, die besonders

[1]) Y. Asahina, M. Yanagita u. S. Mayeda, B. **70**, 2464 (1937).
[2]) Vgl. Anm. 2, S. 21.

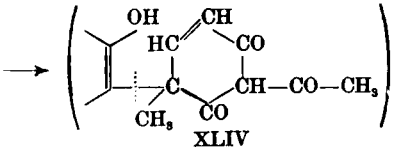
leicht mit Ozon reagiert, auch bei der katalytischen Hydrierung zuerst Wasserstoff aufnimmt. Da die Diacetyl-dihydrousninsäure wie die Diacetylusninsäure einen Acetylrest schon mit Sodalösung in der Kälte verliert[1]), ist weiter anzunehmen, daß in ihr der Phloroglucinring, dessen Hydrierung auch in Betracht gezogen wurde[2]), noch unverändert vorliegt, was deshalb auch von vornherein wahrscheinlich ist, weil durch die Acetylierung der aromatische Zustand des Phloroglucinrings stabilisiert ist. Dihydrousninsäure bzw. ihr Mono- oder Diacetyl-derivat lassen sich nicht wie Usninsäure und Diacetylusninsäure durch Alkoholyse oder durch Hydrolyse mit 60-proc. Essigsäure bei 130° zu Decarbousninsäure-derivaten abbauen[1]), was bei Annahme der



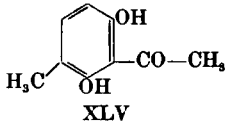
XLII (R = CO.CH$_3$)



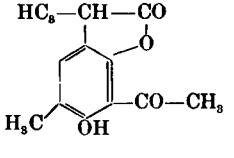
XLIII



XLIV



XLV



XLVI

Formel XLII durch den Wegfall der lockernden Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindung verständlich ist. Bei energischerer Hydrierung mit Palladium als Katalysator liefert

[1]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **71**, 2260 (1938).
[2]) R. T. Foster, A. Robertson u. Th. V. Healy, Soc. **1939**, 1597.

die Diacetylusninsäure über die Zwischenstufe der Dihydroverbindung eine *Diacetyl-tetrahydrodesoxy-usninsäure*[1]), die noch dieselbe Eisenchloridreaktion gibt, wie die Usninsäure; in ihr dürfte neben der Absättigung der leicht reagierenden Doppelbindung der am Benzolkern stehende Acetylrest zu einer Äthylgruppe reduziert worden sein, was mit Carbonylgruppen an aromatischen Ringen bei der Hydrierung mit Palladium als Katalysator erfahrungsgemäß leicht gelingt. Sowohl die Dihydro- als auch die Tetrahydrodesoxy-usninsäure, die durch Verseifung ihrer Acetylverbindungen gewonnen wurden, sind von Y. Asahina und M. Yanagita[2]) mit Permanganat oxydiert worden, wobei sie wie bei der Bildung der Usnonsäure aus Usninsäure im Phloroglucinring oxydiert werden dürften (XLIII). Bei der thermischen Zersetzung der nicht rein dargestellten Oxydationsprodukte entstand sowohl aus der Dihydro- als auch aus der Tetrahydrodesoxy-usninsäure das *2,6-Dioxy-3-methylacetophenon* (XLV)[3]), dessen Bildung auf Grund unserer Ansichten über die Konstitution der Dihydro- und Tetrahydrodesoxy-usninsäure verständlich ist, wenn man annimmt, daß es aus der rechten Hälfte des Moleküls durch Herausbildung einer Doppelbindung (XLIV) und Abspaltung des die Aromatisierung hindernden linken Ringes entsteht.

Schwer verständlich ist nur, wie aus Dihydrousninsäure bei der trocknen Destillation mit Calciumchlorid bei gewöhnlichem Druck das *6-Oxy-3,5-dimethyl-7-acetyl-cumaranon-(2)* (XLVI)[3]) entstehen kann, wobei das Auftreten des Lactonrings ganz besonders rätselhaft ist. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß diese Verbindung sekundär aus zuerst entstandenem XLV durch Angliederung einer Kette von drei Kohlenstoffatomen entsteht, die aus einem anderen Teil des Moleküls abgespalten wurde. Jedenfalls kann man dieses Umsetzungsprodukt der Dihydrousninsäure

[1]) Y. Asahina, M. Yanagita u. S. Mayeda, B. **70**, 2469 (1937).
[2]) B. **71**, 2260 (1938).
[3]) Die Verbindung ist von M. Yanagita, B. **71**, 2269 (1938) synthetisiert worden.

nicht gegen Formel XVIII für die Usninsäure ins Feld führen, da es seine Entstehung einer noch völlig undurchsichtigen Reaktion verdankt.

Einige scheinbare Widersprüche zu den vorstehend dargelegten Ansichten über die Konstitution der Usninsäure und ihrer Derivate lassen sich leicht widerlegen. So besagt die Tatsache, daß auch Usninsäure bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Alkali die gleiche Furancarbonsäure IX liefert[1]), die aus Usnetinsäure und Pyrousninsäure erhalten wurde[2]), nichts gegen die Konstitution XVIII, da bei diesem Abbau neben der Oxydation offenbar auch die Alkalispaltung eintritt, durch die die Doppelbindung in den Furanring verschoben wird. Auch Asahina selbst schreibt dem Auftreten der Säure IX als Oxydationsprodukt der Usninsäure keine Bedeutung für die Konstitution der Usninsäure mehr zu[3]).

Eine letzte Schwierigkeit scheint darin zu liegen, daß das oben erwähnte „Äthoxylat" der Diacetylusninsäure (XXXVIII) beim Kochen mit 60-proc. Essigsäure in eine Verbindung mit grüner Eisenchloridreaktion übergeht, der Asahina die Formel $C_{22}H_{24}O_9$ und die Konstitution eines *Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylesters* (XXXIII a) zuschreibt, weil sie beim kurzen Stehen mit konz. Schwefelsäure in den Acetusnetinsäure-äthylester (XXXIII) übergeht[4]). Hätte diese Verbindung die Konstitution XXXIII a, so sollte sie jedenfalls keine grüne Eisenchloridreaktion geben, da diese nur bei solchen Derivaten der Usninsäure auftritt, in denen das Eisenchlorid nicht zuerst von einer Enolgruppierung der Seitenkette gebunden wird, und in denen das Hydroxyl neben der Acetylgruppe im Phloroglucinring frei ist, wie das z. B. beim Monacetyl-usnetol, Usnetol-monomethyläther und Monoacetyl-acetusnetinsäure-äthylester der Fall ist. Die Aufklärung kann hier nur eine experimentelle Nachprüfung geben. Vorläufig nehmen wir an, daß der Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylester von Asahina zwar der Formel XXXIII a entspricht, daß er aber von der Darstellung her noch eine geringe, nur durch die Eisenchloridreaktion sich verratende Menge der Monoacetylverbindung als Verunreinigung enthält, die eine grüne Eisenchloridreaktion gibt. Wir glauben uns zu dieser Annahme berechtigt, weil wir beobachtet haben, daß auch die Verbindung XXIII manchmal eine bei der Alkoholyse des Ozonids nebenbei entstehende, eine rötliche Eisenchloridreaktion gebende Verunreinigung hartnäckig festhält, von der sie nur durch sorgfältiges Umkrystallisieren zu befreien ist. Die Verseifung einer an den Hydroxylgruppen des Phloroglucin-

[1]) Von Y. Asahina u. M. Yanagita im theoretischen Teil der Arbeit B. **71**, 2261 (1938) erwähnt.

[2]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **69**, 1646 (1936).

[3]) Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 311 (1939); zitiert nach C. **1940**, I, 1506.

[4]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **72**, 1141 (1939).

rings haftenden Acetylgruppe unter den Bedingungen der Darstellung des Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylesters ist im übrigen durchaus möglich, da z. B. Diacetyl-usnetol (III; $OCOCH_3$ statt OH) bei etwas längerem Kochen sogar in guter Ausbeute in Monoacetyl-usnetol übergeht[1]), das wie schon erwähnt, eine grüne Eisenchloridreaktion zeigt.

VI.

Eine wirkliche Schwierigkeit für die Annahme der Usninsäureformel XVIII stellt unsres Erachtens nur die Tatsache ihrer leichten Racemisierbarkeit dar[2]). Die optische Aktivität der Usninsäure beruht auf dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatoms C_3, das außer durch die Methylgruppe, durch den Phloroglucinring, die leicht hydrierbare und ozonisierbare Doppelbindung und eine Carbonylgruppe substituiert ist. Die leichte Racemisierbarkeit der Usninsäure muß man, da eine Ringöffnung und neuerliche Ringschließung unter den Bedingungen der Racemisierung, die schon beim bloßen Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln eintritt, äußerst unwahrscheinlich ist, vorläufig wohl auf ein besonders leicht erfolgendes Durchschwingen des Moleküls durch eine Form zurückführen, in der vorübergehend die Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom in der Ebene angeordnet sind. Soweit wir sehen, ist eine derartige Racemisierung, die man nicht auf eine Enolisation oder auf einen anderen bekannten Reaktionsmechanismus zurückführen kann, neuartig und steht besonders im Widerspruch dazu, daß in einfachen nicht enolisierbaren Molekülen die Tetraedergruppierung außerordentlich festgehalten wird. Es wird nötig sein, diese einzige wirkliche Schwierigkeit der Usninsäureformel XVIII durch Modellversuche mit analog substituierten einfacheren Verbindungen aufzuklären[3]), und wir

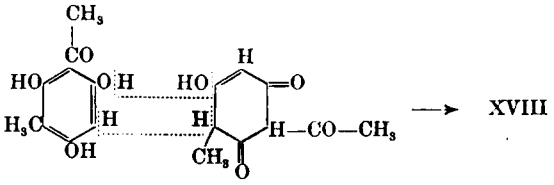
[1]) Y. Asahina u. M. Yanagita, B. 72, 1143 (1939).

[2]) O. Widman, A. 310, 239, Anm. (1900); C. Schöpf u. K. Heuck, a. a. O., S. 264; auch bei der Darstellung der Diacetylusninsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tritt nach Y. Asahina u. M. Yanagita, B. 72, 1140 (1939) leicht bei etwas höherer Temperatur Racemisierung ein.

[3]) In diesem Zusammenhang wäre auch die Spaltung des Decarbousnols und der Usnolsäure in optische Antipoden und die Untersuchung der Racemisierbarkeit dieser Verbindungen von Interesse.

erwarten von solchen Untersuchungen einen interessanten Beitrag zur Stereochemie organischer Verbindungen.

Noch ein weiteres Ergebnis von allgemeinerem Interesse erhoffen wir uns von der Konstitutionsaufklärung der Usninsäure. Wie schon F. H. Curd und A. Robertson[1]) betont haben, gehorcht das komplizierte Molekül der Usninsäure doch einem einfachen Bauprinzip. Man kann es sich aus 2 Mol. *Methyl-phloracetophenon* durch Wegnahme von 2 Wasserstoffatomen und Abspaltung von 1 Mol. Wasser aufgebaut denken:



XVIII

Es wird von besonderem Reiz sein, zu versuchen, ob sich nicht auch hier, ähnlich wie dies bei manchen Alkaloiden gelungen ist, aufbauend auf dieser Gesetzmäßigkeit in der Struktur der Usninsäure ein Einblick in ihre Entstehung in der Zelle gewinnen läßt. Versuche in dieser Richtung sind in Angriff genommen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

I. Ozonabbau der Decarbousninsäure.

Diacetyl-decarbousninsäure-ozonid (XII).

1,0 g *Diacetyl-decarbousninsäure*[2]) werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man leitet in die farblose Lösung im Laufe von etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur[3]) 1 Mol. 3,5-proc. Ozon ein, das glatt aufgenommen wird; erst nach Absorption von 1 Mol. Ozon tritt in einem dahintergeschalteten Rohr mit Kaliumjodidlösung eine Abscheidung

[1]) Soc. 1937, 899.

[2]) Dargestellt nach Schöpf und Heuck, a. a. O.

[3]) Das Arbeiten bei 0° bietet hier wie bei der Ozonisation der Diacetylusninsäure keine Vorteile.

von freiem Jod auf. Während der Ozonisation verfärbt sich die Lösung ganz schwach grünlich und trübt sich durch die Ausscheidung einer sehr geringen Menge eines Niederschlags. Man dampft ohne zu filtrieren i. V. bei höchstens 30—35° ein und reibt den Rückstand mit kaltem Methanol an, aus dem sich beim Eindampfen im Exsiccator das Ozonid in einer Ausbeute von 16—20 Proc. d. Th. krystallisiert mit dem Schmelzp. 146° abscheidet. Man krystallisiert aus Methanol um und erhält das *Ozonid* in farblosen Blättchen vom konstanten Schmelzp. 148°.

4,499, 5,218 mg Subst. (bei Zimmertemperatur i. V. getr.): 9,180, 10,655 mg CO_2, 2,000, 2,340 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_{11}$ (450,2)	Ber.	C 55,98	H 4,93
	Gef.	„ 55,65, 55,69	„ 4,97, 5,02.

Die Analyse würde auch auf eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_{10}$ (ber. C 55,88, H 4,90) stimmen, die aus der Diacetyl-decarbousninsäure durch Aufnahme von $1\,O_3$ und hydrolytische Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure entstanden sein könnte. Der weitere Abbau des Ozonids beweist jedoch, daß in dem Phloroglucinring der Diacetyl-decarbousninsäure sowohl die an den Hydroxylgruppen befindlichen Acetylreste, als auch der am Kohlenstoff stehende Acetylrest erhalten geblieben ist. Es könnte also höchstens die Seitenkette $-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_3$ zu $-CH_2-CO-CH_3$ verkürzt worden sein. Da aber das Ozonid noch die gleiche Eisenchloridreaktion gibt wie die Diacetyl-decarbousninsäure selbst, so muß auch die Seitenkette im Ozonid in ihrer ursprünglichen Form vorliegen; daraus folgt, daß die Summenformel $C_{21}H_{22}O_{11}$ die richtige sein muß.

Abbau des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids zu XIII.

1. *Mit methanolischer Salzsäure.* 0,10 g Ozonid werden mit 3 ccm 3-proc. methanolischer Salzsäure 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Aus der dunkel verfärbten Lösung scheiden sich beim Abkühlen 0,05 g farblose Nadeln ab, die bei 116° schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt beim Umkrystallisieren aus Methanol nicht weiter. Die Verbindung (XIII) gibt in Alkohol eine kirschrote Eisenchloridreaktion; sie sublimiert bei 110°, 12 mm unzersetzt.

5,120, 5,047 mg Subst. (bei Zimmertemperatur i. V. getr.): 11,015, 10,790 mg CO_2, 2,390, 2,330 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_7$ (308,1)	Ber.	C 58,44	H 5,20
	Gef.	„ 58,62, 58,31	„ 5,21, 5,17.

Auch hier sind nach der Analyse auch noch um ein oder mehr Acetyle reichere oder ärmere Summenformeln wie $C_{17}H_{16}O_8$ (ber. C 58,65 H 5,26) oder $C_{13}H_{14}O_6$ (ber. C 58,29 H 5,14) möglich. Sie sind auf Grund der weiteren Umsetzung der Verbindung XIII, insbesondere auf Grund ihrer Darstellung aus der Verbindung V ausgeschlossen.

2. *Durch Kochen mit 80-proc. Alkohol.* 0,20 g Ozonid werden im Stickstoffstrom mit der gerade zur Lösung nötigen Menge 80-proc. Alkohols 2 Stunden am Rückfluß gekocht, dann wird die alkoholische Lösung i. V. eingeengt. Es krystallisieren zunächst 0,05 g unverändertes Ozonid aus (Schmelzpunkt; Mischprobe), so daß höchstens 0,15 g Ozonid zersetzt wurden. Bei weiterem Einengen erhält man 0,06 g der Verbindung XIII vom Schmelzp. 116° (Mischprobe). In vorgesetztem Barytwasser findet man eine Menge Kohlendioxyd, die 80 Proc. der für 1 Mol. und auf 0,15 g Ozonid berechneten Menge entspricht.

3. *Durch Kochen mit 60-proc. Essigsäure.* 0,10 g Ozonid werden mit 5 ccm 60-proc. Essigsäure 30 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei 81% der für 1 Mol. berechneten Menge Kohlendioxyd abgespalten werden. Die essigsaure Lösung ergibt beim Verdünnen mit Wasser 0,04 g einer unscharf bei 107—109° schmelzenden Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol die reine Verbindung XIII vom Schmelzp. 116° liefert.

4. *Durch Kochen mit 60-proc. Essigsäure unter Zusatz von Kaliumjodid.* 2,80 g Ozonid werden mit 20 ccm 60-proc. Essigsäure 1 Stunde unter Zusatz von 2 g Kaliumjodid unter Stickstoff zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung durch ausgeschiedenes Jod braun färbt. Bei der Titration mit $^n/_{10}$-Thiosulfat, deren Endpunkt wegen der Eigenfarbe des Reaktionsgemischs schwer festzustellen ist, wird nur ungefähr 13 Proc. der einem aktiven Sauerstoffatom äquivalenten Menge Jod gefunden; ungefähr in demselben Ausmaß wird Kohlendioxyd abgespalten. Beim Verdünnen mit Wasser fällt eine schmierige Substanz (1,68 g vom unscharfen Schmelzp. 102°) aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 116° schmilzt und mit der nach 1) hergestellten Substanz keine Depression gibt.

5. *Mit Hydrazinacetat in Alkohol.* 0,050 g Ozonid werden mit 0,012 g (1 Mol.) Hydrazinacetat in wenig Alkohol 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt, wobei kein Kohlendioxyd abgespalten wird. Nach dem Einengen der schwach gelb gefärbten Lösung i. V. krystallisieren 0,034 g der Substanz XIII vom Schmelzp. 116° aus. Die Mutterlauge hinterläßt beim völligen Eindampfen i. V. eine dunkle Schmiere, aus der nichts Krystallisiertes zu isolieren war.

6. *Mit Zinkstaub in Methanol-Eisessig.* 0,10 g Ozonid werden in 5 ccm Methanol, dem 5 Proc. Eisessig zugesetzt wurden, im Stickstoffstrom mit 0,5 g Zinkstaub 1 Stunde lang unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad geschüttelt. Kohlendioxyd wird dabei nicht entwickelt. Man filtriert heiß vom Zinkstaub, engt die Methanollösung i. V.

ein und versetzt mit Wasser. Die ausfallende Substanz (0,06 g vom unscharfen Schmelzp. 112°) wird aus Methanol umkrystallisiert, schmilzt dann bei 116° und gibt keine Depression mit der nach 1) erhaltenen Substanz XIII.

7. *Durch katalytische Hydrierung.* 0,53 g Ozonid werden in 30 ccm neutralem Essigester mit 50 mg Platinoxyd unter Wasserstoff geschüttelt, wobei in wenigen Minuten 1,7 Mol. Wasserstoff (korr.; die vom Katalysator aufgenommene Wasserstoffmenge, die in einem Blindversuch ermittelt wurde, ist abgezogen) aufgenommen wurde. Die Hydrierung kommt zum Stillstand. Man filtriert vom Katalysator ab, engt die nun sauer reagierende Essigesterlösung i. V. ein, wobei 0,33 g (90 Proc. d. Th.) der Substanz XIII bereits rein mit dem Schmelzp. 116° (Mischprobe) auskrystallisieren. Eine zweite Hydrierung mit etwas weniger Katalysator (20 mg) verlief völlig analog. Kohlendioxyd wird bei der Hydrierung nicht abgespalten. Als wir in einer dritten Hydrierung sehr wenig Katalysator anwandten, verlief die Hydrierung sehr langsam und blieb nach Aufnahme von etwa 1 Mol. Wasserstoff stehen. Beim Umkrystallisieren des durch Einengen der Essigesterlösung erhaltenen Produktes aus Methanol konnte aber einwandfrei das Vorhandensein von größeren Anteilen an nicht umgesetztem Ozonid festgestellt werden.

Prüfung auf die Entstehung von Acetylaceton und Triacetsäurelacton beim Abbau des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids.

Zum *Nachweis von Acetylaceton* kann man eine Lösung von Acetylaceton in verd. Essigsäure mit einem Überschuß von p-Nitrophenylhydrazin in 50-proc. Essigsäure versetzen, wobei sich schon in der Kälte in fast quantitativer Ausbeute ein krystallisiertes Umsetzungsprodukt abscheidet, das bei 100° zu einer trüben Schmelze schmilzt, die bei 135° klar wird. Durch Umkrystallisieren aus 60-proc. Essigsäure ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

Zum *Nachweis von Triacetsäurelacton* ist Formaldehyd geeignet[1]). Versetzt man eine neutrale oder saure wäßrige Lösung des Triacetsäurelactons mit einem Überschuß an Formaldehyd und erwärmt etwas, so erhält man beim Reiben mit dem Glasstab nach dem Abkühlen in quantitativer Ausbeute ein Kondensationsprodukt der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_6$ vom Schmelzp. 249°[2]), das aus 2 Mol. Triacetsäurelacton und 1 Mol. Formaldehyd unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden ist. Es kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

5,188 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. keine Abnahme): 11,070 mg CO_2, 2,040 mg H_2O.

$C_{13}H_{12}O_6$ (264,1) Ber. C 59,10 H 4,54 Gef. C 59,29 H 4,48.

[1]) Vgl. W. Dieckmann u. F. Breest, B. **37**, 3391 (1904); W. Borsche u. B. K. Blount, B. **65**, 827 (1932).

[2]) Lit. 245° u. 251°.

Ein p-Nitrophenylhydrazon, ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon und ein Semicarbazon des Triacetsäurelactons konnten wir nicht isolieren. Triacetsäurelacton läßt sich aus der wäßrigen Lösung nicht ausäthern, und wird durch Kochen mit 2n-Sodalösung nicht verändert. Mit Platinoxyd in Essigester trat keine Hydrierung ein.

Bei der Spaltung des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids wurde in den Versuchen 3) und 4) auf das Auftreten von Acetylaceton geprüft. Zu diesem Zweck wurde das Filtrat der Substanz XIII jeweils mit Wasserdampf destilliert, mit dem Acetylaceton ohne Schwierigkeit übergeht. Das Destillat gab keine Eisenchloridreaktion und mit p-Nitrophenylhydrazin in 50 proc. Essigsäure nach längerem Stehen nur eine gerade isolierbare Spur eines Niederschlags, der nicht krystallisiert zu erhalten war und unscharf bei 105—110° schmolz.

Noch eingehender wurde in Versuchen, in denen 0,1 g Ozonid mit 0,5 g Zinkstaub in Methanol bei Zimmertemperatur geschüttelt oder auf dem Wasserbad erhitzt worden war, auf Acetylaceton geprüft. Nach dem Filtrieren vom Zinkstaub, Versetzen des Filtrats mit Wasser und neuerlichem Filtrieren wurde mit Wasserdampf destilliert. Auch hier war im Destillat kein Acetylaceton nachzuweisen.

Die Prüfung auf Triacetsäurelacton wurde bei Versuch 1) durchgeführt. Die Mutterlauge, aus der die Verbindung XIII abfiltriert war, wurde mit Wasser versetzt, und i. V. der größte Teil des Alkohols abgedampft. Die sich ausscheidenden Schmieren wurden ausgeäthert; die klare wäßrige Lösung gab bei der Prüfung mit Formaldehyd keinen Niederschlag.

Ebensowenig konnte Triacetsäurelacton in einem Versuch gefaßt werden, bei dem die Spaltung des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids durch Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure erfolgte, die Triacetsäurelacton in keiner Weise angreift, sondern im Gegenteil deren Entstehen begünstigen sollte. Zu diesem Zweck wurden 0,20 g Ozonid unter Eiskühlung in kleinen Anteilen in 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, in der sich das Ozonid mit rötlich brauner Farbe löst. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, und die fast farblose Schwefelsäurelösung mit Formaldehyd auf Triacetsäurelacton geprüft. Es tritt kein Niederschlag auf, der Äther hinterläßt beim Eindampfen eine stark nach Essigsäure riechende Schmiere.

In einem zweiten Versuch wurden 0,1 g Ozonid 30 Minuten mit trockenem Pyridin gekocht, wobei kein Kohlendioxyd abgespalten wurde. Die dunkelbraune Lösung wurde in 2n-Salzsäure gegossen und der Niederschlag abgesaugt; das Filtrat wurde ohne Erfolg mit Formaldehyd auf Triacetsäurelacton geprüft.

30 Minuten langes Erhitzen von 0,5 g Ozonid mit 3 ccm Anilin zum Sieden und Eindampfen i. V. ergab nur eine nicht zur Krystallisation zu bringende Schmiere.

Abbaureaktionen des Spaltstücks XIII.

1. *Abbau mit 4n-Natronlauge.* 0,15 g der Substanz XIII werden mit 3 ccm 4n-Natronlauge 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man säuert die bräunlich verfärbte Lösung mit verd. Schwefelsäure an und destilliert die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf ab. Das Destillat verbraucht 19,0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, während sich für die Abspaltung von 4 Mol. Essigsäure ein Verbrauch von 20,1 ccm errechnet. Die mit Wasserdampf destillierte saure Lösung wird mit peroxydfreiem Äther erschöpfend extrahiert, der nach dem Verdampfen 0,06 g (ber. 0,068 g) einer bräunlich verfärbten Substanz hinterläßt, die nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Anisol sich durch den Schmelzp. 210—212° und die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat als *Methylphloroglucin* (VIII) erweist.

2. *Abbau mit 2n-Soda.* 0,10 g der Substanz XIII werden mit 5 ccm 2n-Sodalösung 10 Minuten am Rückfluß gekocht. Die beim Ansäuern der gelben Lösung amorph ausfallende, farblose Substanz (0,05 g vom unscharfen Schmelzp. 153—156°; Sintern ab 120°) krystallisiert aus 80-proc. Methanol und schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisieren und längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure scharf bei 168°. Sie erweist sich durch Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-trioxy-benzol* (VII), das von Schöpf und Heuck[1]) durch Ozonabbau des Usnetols (III) über die Zwischenstufe V erhalten worden war.

3. *Abbau mit konz. Schwefelsäure.* 0,10 g der Substanz XIII werden in 2 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Die braune Lösung wird nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in Wasser gegossen, der ausfallende amorphe Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet (0,014 g vom Schmelzp. 150—153°; Sintern ab 140°), und danach aus 80-proc. Methanol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt nach längerem Aufbewahren im Exsiccator über konz. Schwefelsäure bei 167—168°, und gibt keine Depression mit einem aus Usnetol dargestellten Vergleichspräparat von *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-trioxybenzol* (VII) vom gleichen Schmelzp.

[1]) a. a. O.; vgl. F. H. Curd u. A. Robertson, Soc 1933, 1173.

3,928 mg Subst. (im Exsiccator zur Konstanz getr.): 8.470 mg CO_2, 1,886 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224,1) Ber. C 58,93 H 5,36 Gef. C 58,81 H 5,35.

Die wäßrige Mutterlauge wird mit peroxydfreiem Äther erschöpfend ausgeschüttelt, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der stark nach Essigsäure riechende Rückstand wird in wenig Methanol gelöst, aus dem durch vorsichtigen Zusatz von Wasser 0,016 g krystallin mit dem Schmelzp. 209° (starkes Sintern ab 190°) erhalten werden können. Die noch bräunlich verfärbte Substanz gibt keine Schmelzpunktsdepression mit einem Präparat von *Methylphloroglucin* vom Schmelzp. 210—212°.

Acetylierung des Spaltstücks XIII.

1. *Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin.* 0,10 g der Substanz XIII werden in wenig Pyridin mit 10 Mol. Essigsäureanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird unter Eiskühlung in überschüssige 2n-Salzsäure gegossen, wobei sich nach dem Stehen über Nacht 0,09 g der unveränderten Substanz XIII (Schmelzpunkt; Mischprobe) ausscheiden. Eine Weiteracetylierung tritt also unter diesen Bedingungen nicht ein.

2. *Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.* Läßt man 0,10 g der Substanz XIII mit 3,5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dampft dann i. V. ein und reibt den Rückstand mit Wasser an, so erhält man nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser 0,12 g einer Substanz, die bei 94° schmilzt und aus warmem Methanol nach Zusatz von Wasser mit dem konstanten Schmelzp. 95° erhalten wird.

Aus der Gewichtszunahme bei der Umsetzung folgt, daß die Substanz XIII eine weitere Acetylgruppe aufgenommen haben muß. Die Verbindung vom Schmelzp. 95° hat demnach die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_8$ und die Konstitution des *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-triacetoxy-benzols* (XIV).

5,375 mg Subst. (bei Zimmertemperatur i. Hochv. getr.): 11,445 mg CO_2, 2,520 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_8$ (350,1) Ber. C 58,30 H 5,14 Gef. C 58,13 H 5,25.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf XIII.

0,10 g der Substanz XIII werden in wenig Alkohol mit einer Lösung der 1,1 Mol. entsprechenden Menge Phenylhydrazin in wenig

Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen krystallisieren 0,08 g einer gelben Verbindung, die als Rohprodukt bei 191—193° (Sintern ab 180°), nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 196° schmilzt. Die Verbindung hat nicht die Zusammensetzung eines Mono- oder Diphenylhydrazons von XIII. Sie ist vielmehr aus XIII und 1 Mol. Phenylhydrazin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Essigsäure entstanden und entspricht der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_5N_2$.

4,517, 4,868 mg Subst. (im Exsiccator zur Konstanz getr.): 10,600, 11,455 mg CO_2, 2,260, 2,470 mg H_2O. — 3,007, 2,160 mg Subst.: 0,205 (23,5°, 747 mm), 0,146 (19,5°, 765 mm) ccm N_2.

$C_{19}H_{20}O_5N_2$ (356,2)	Ber.	C 64,04	H 5,62	N 7,87
	Gef.	„ 64,10, 64,18	„ 5,66, 5,68	„ 7,71, 7,94.

Ihre Konstitution läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Mit Eisenchlorid in Alkohol gibt sie eine schwach grünliche Färbung.

Die Darstellung von XIII und seiner Acetylverbindung aus 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-dioxy-4-acetoxy-benzol (V).

0,05 g 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-dioxy-4-acetoxy-benzol (V), das nach der Vorschrift von Schöpf und Heuck[1]) durch Ozonisierung von Usnetol (III) dargestellt worden war, werden in wenig Pyridin mit 20 Mol. Essigsäureanhydrid 3 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man gießt dann in eisgekühlte 2n-Salzsäure, wobei sich eine schön krystallisierte Verbindung ausscheidet (0,04 g vom Rohschmelzp. 103°), die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol konstant bei 116° schmilzt und mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Abbauprodukt des Diacetyl-decarbousninsäure-ozonids keine Depression gibt.

Acetyliert man 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-dioxy-4-acetoxy-benzol (V) nach der vorstehend für die Weiteracetylierung des Spaltstücks XIII angegebenen Methode, so erhält man das *1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-triacetoxy-benzol* (XIV) vom Schmelzp. 95°, das mit der aus XIII dargestellten Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Da man bei der Acetylierung von V in Pyridin auch die Bildung dieser 2,4,6-Triacetoxyverbindung (XIV) erwarten sollte, aber immer nur die 2,6-Diacetoxy-4-oxyverbindung (XIII) erhält, vermuteten wir,

[1]) a. a. O.

daß der am Hydroxyl in 4-Stellung zwischen den beiden C-Acetylresten stehende Acetylrest so leicht verseifbar ist, daß er schon bei der Aufarbeitung der Pyridinlösung durch Eingießen in verdünnte kalte Salzsäure abgespalten wird. In der Tat zeigte sich, daß das 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,6-dioxy-4-acetoxy-benzol (V) schon durch Lösen in Pyridin und Eingießen der Lösung in verdünnte Salzsäure glatt zum 1-Methyl-3,5-diacetyl-2,4,6-trioxybenzol (VII) verseift wird, das roh bei 150—152°, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und längerem Stehen im Schwefelsäureexsiccator bei 168° schmilzt (Mischprobe mit Kontrollpräparat). Damit ist die leichte Verseifbarkeit des in 4-Stellung zwischen den beiden C-Acetylresten stehenden Acetoxyrestes nachgewiesen.

II. Ozonabbau der Usninsäure.

Rac. Diacetyl-usninsäure-ozonid (XX).

In die schwach gelb gefärbte Lösung von 1,0 g reiner *rac. Diacetylusninsäure*[1]) in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff leitet man bei Zimmertemperatur so lange 3,5-proc. Ozon ein, bis die Lösung gerade fast farblos geworden ist, wobei im Laufe von etwa 2 Stunden 1 Mol. Ozon aufgenommen wird. Gegen Ende der Ozonisation scheidet sich eine geringe Menge eines farblosen flockigen Niederschlags aus, der abgesaugt wird; seine Untersuchung ist weiter unten geschildert. Die klare Tetrachlorkohlenstofflösung wird im Vakuum bei 30—35° Badtemperatur zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Essigester gelöst und die Lösung mit gerade so viel Petroläther vom Siedep. 40—45° versetzt, daß eine bleibende Trübung entsteht. Beim Stehen und Reiben mit dem Glasstab krystallisiert in 35-proc. Ausbeute das *Ozonid* der Diacetylusninsäure in farblosen Krystallen; es schmilzt roh bei 142—143°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester–Petroläther konstant bei 152—153° (unter Gelbfärbung und Gasentwicklung). Das Ozonid gibt in Alkohol die gleiche weinrote Eisenchloridreaktion wie die Diacetylusninsäure.

5,211 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. keine Abnahme): 10,595 mg CO_2, 2,030 mg H_2O.

$C_{22}H_{20}O_{12}$ (452,2) Ber. C 55,46 H 4,22 Gef. C 55,45 H 4,36.

[1]) Dargestellt nach Schöpf u. Heuck, a. a. O.

Bei analoger Ozonisation der *d-Diacetylusninsäure* wurde eine optisch aktive Lösung erhalten, aus der jedoch das Ozonid nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Spaltung des Ozonids in XXIII, Acetonoxalester (XXV) und Kohlendioxyd.

0,31 g reines Ozonid vom Schmelzp. 152—153° werden mit 15 ccm 96-proc. Alkohol am Rückfluß gekocht, wobei das Ozonid im Laufe von 10 Minuten unter Kohlendioxydentwicklung in Lösung geht. Man engt anschließend im Exsiccator bei Zimmertemperatur auf etwa die Hälfte ein. Nach einigem Stehen scheidet sich eine schön krystallisierte farblose Verbindung vom Schmelzp. 131° in einer Ausbeute von 0,13 g (59 Proc. d. Th.) ab, die abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Verbindung schmilzt konstant bei 132° und gibt keine Eisenchloridreaktion; sie besitzt die Konstitution XXIII des *3,5-Dimethyl-7-acetyl-4,6-diacetoxy-cumaranons-(2)*.

5,220, 4,971 mg Subst. (bei Zimmertemp. i. V. keine Abnahme) 11,480, 9,440 mg CO_2, 2,330, 1,890 mg H_2O. — 13,00, 9,50 mg Subst.: 3,30, 2,40 ccm $^n/_{40}$-NaOH[1]).

$C_{16}H_{16}O_7$ (320,1)	Ber.	C 60,00		H 5,01		$2CH_3CO$	26,9
	Gef.	„ 59,98, 60,00		„ 4,99, 4,89		„	27,0, 27,0.

Ein Versuch, die Verbindung mit Hydroxylaminacetat in Eisessig zu oximieren, lieferte ein amorphes Oxim, das nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Das bei der Spaltung entstehende *Kohlendioxyd* wurde in einem besonderen Versuch durch Stickstoff in vorgelegtes Barytwasser übergetrieben und quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß 84 Proc. der für 1 Mol. berechneten Menge abgespalten werden.

Die alkoholische Mutterlauge des Spaltstücks XXIII wird mit einer warmen alkoholischen Lösung von 0,06 g o-Phenylendiamin versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich eine gelbe Substanz in einer Ausbeute von 0,07 g (67 Proc. d. Th.)

[1]) Acetylbestimmung nach der Methode von Schöpf u. Heuck, a. a. O.; alle Acetylbestimmungen der vorliegenden Arbeit sind nach dieser Methode durchgeführt worden.

krystallisiert ab, die roh bei 255°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 257° schmilzt. Die gleiche Verbindung der Konstitution XXVIII wird erhalten, wenn man 1,5 g o-Phenylendiamin mit 1,6 g *Acetonoxalester* in Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der dunkel verfärbten Lösung scheidet sich beim Abkühlen die gleiche Substanz in 80-proc. Ausbeute mit dem Schmelzpunkt 257° sofort rein ab (Mischprobe).

3,180, 5,251 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 11,040, 12,530 mg CO_2, 2,070, 2,370 mg H_2O. — 4,626 mg Subst.: 0,385 ccm N_2 (25°, 761 mm).

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ (202,1)	Ber.	C 65,34	H 4,95	N 13,86
	Gef.	„ 65,09, 65,33	„ 5,01, 5,07	„ 13,88.

Die erste Analyse und die Stickstoffbestimmung beziehen sich auf ein durch Abbau, die zweite Analyse auf ein synthetisch gewonnenes Präparat. Aus Acetonoxalsäure und o-Phenylendiamin wird unter gleichen Bedingungen kein Kondensationsprodukt erhalten.

Das Spaltstück $C_{16}H_{16}O_7$ vom Schmelzp. 132° (XXIII) wird in einer Ausbeute von 0,18 g aus 1,0 g *d-Diacetylusninsäure* erhalten, wenn man die Tetrachlorkohlenstofflösung des Ozonids der optisch aktiven Diacetylusninsäure, aus der das Ozonid nicht krystallisiert zu isolieren ist, i. V. eindampft und den Rückstand mit 96-proc. Alkohol wie vorstehend zersetzt. Es erweist sich auch in diesem Fall in 0,7-proc. alkoholischer Lösung im 2 dcm-Rohr als optisch inaktiv. Die Mutterlauge liefert mit o-Phenylendiamin das Kondensationsprodukt XXVIII.

Verseifung der Verbindung $C_{16}H_{16}O_7$ (XXIII).

1. *Mit konz. Schwefelsäure.* 0,50 g Substanz werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und die gelbe Lösung 4 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man gießt auf Eis, saugt das in einer Ausbeute von 0,35 g ausfallende Spaltprodukt XXVI, das roh bei 219° (Sintern und Violettfärbung ab 195°) schmilzt, ab, und krystallisiert aus Methanol um. Die schwach gelb gefärbte Verbindung schmilzt dann konstant bei 223°. Sehr charakteristisch ist, daß sie von 195° an anfängt zu sintern und sich violett zu verfärben; dabei ist im Schmelzpunktröhrchen das Auftreten

eines farblosen Sublimats zu beobachten. In Alkohol gibt die Substanz eine tintenartig blauschwarze Eisenchloridreaktion. Daß bei ihrer Bildung zwei Acetylgruppen aus der Verbindung $C_{16}H_{16}O_7$ abgespalten werden, geht aus den vorstehend angeführten Acetylbestimmungen hervor.

5,051 mg Subst. (bei 60° i. Hochv., keine Abnahme): 11,275 mg CO_2, 2,180 mg H_2O.
$C_{12}H_{12}O_5$ (236,1) Ber. C 61,01 H 5,09 Gef. C 60,94 H 4,84.

2. *Mit methanolischer Salzsäure.* 0,10 g Substanz werden mit 10 ccm 3-proc. methanolischer Salzsäure 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht dabei mit gelber Farbe in Lösung. Nach dem Abkühlen krystallisieren 0,06 g der Verbindung XXVI, die roh bei 218°, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol konstant bei 223° (Sintern und Violettfärbung ab 195°) schmilzt. Nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ist sie identisch mit dem mit konz. Schwefelsäure erhaltenen Verseifungsprodukt $C_{12}H_{12}O_5$.

Bei Versuchen, die Verbindung XXIII mit 2n-Natronlauge oder 50-proc. Kalilauge zu verseifen bzw. weiter abzubauen, wurden keine krystallisierten Abbauprodukte erhalten. Das gleiche Ergebnis hatten analoge Spaltversuche mit der Substanz XXVI; wir konnten nur feststellen, daß wie zu erwarten bei energischer Einwirkung von Alkali auf XXVI durch Abspaltung des Acetylrestes vom Kohlenstoff Essigsäure erhalten wird.

Acetylierung der Verbindung $C_{12}H_{12}O_5$ (XXVI).

0,10 g Substanz werden in 2 ccm abs. Pyridin tropfenweise unter Eiskühlung mit 3 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Man läßt $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt dann 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbad und gießt nach dem Abkühlen in eisgekühlte verdünnte Salzsäure. Die ausfallende farblose Substanz (XXVII; 0,12 g vom Schmelzp. 130°) krystallisiert rasch und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 131—132°. Sie zeigt keine Eisenchloridreaktion und gibt mit der isomeren Substanz XXIII, die zufällig den gleichen Schmelzpunkt zeigt, eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20°.

5,019 mg Subst. (bei 60° i. Hochv., Abnahme 0,8 Proc.): 11,005 mg CO_2, 2,280 mg H_2O. — 9,90 mg Subst.: 2,40 ccm $^n/_{40}$-NaOH (Acetylbestimmung).

$C_{16}H_{16}O_7$ (320,1)	Ber.	C 60,00	H 5,01	2 CH_3CO	26,9
	Gef.	„ 59,80	„ 5,08	„	26,0.

Bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure wird die Verbindung $C_{12}H_{12}O_5$ zurückgewonnen (Eigenschaften, Schmelzpunkt, Mischprobe).

Katalytische Hydrierung des Diacetyl-usninsäure-ozonids.

0,17 g reines Ozonid nehmen in 15 ccm Essigester beim Schütteln mit 0,01 g vorreduziertem Platinoxyd unter Wasserstoff in kurzer Zeit 7,8 ccm Wasserstoff (korr.) auf, was 1 Mol. entspricht. Man filtriert vom Katalysator und dampft i. V. ein. Das zurückbleibende gelbliche Harz konnte auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Versuche, daraus mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol oder in bicarbonatalkalischer Lösung krystallisierte Umwandlungsprodukte zu erhalten, schlugen fehl.

Untersuchung des schwer löslichen Nebenprodukts der Ozonisierung.

Der beim Ozonisieren von rac. oder d-Diacetylusninsäure in Tetrachlorkohlenstoff auftretende amorphe schwer lösliche Niederschlag, der vor der Weiterverarbeitung der Lösung abfiltriert wird, verharzt an der Luft nach kurzer Zeit. Man kann ihn aber in ein krystallisiertes Umwandlungsprodukt überführen, wenn man ihn sofort nach dem Absaugen kurze Zeit mit Alkohol kocht oder auch kalt in Alkohol löst und die Lösung im Exsiccator eindunstet. Es scheidet sich dann eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung krystallisiert ab, die sofort praktisch rein ist und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 222—223° schmilzt. Die Verbindung, von der man nur etwa 0,03 g aus 1,0 g eingesetzter Diacetylusninsäure erhält, gibt keine Eisenchloridreaktion und erweist sich, auch wenn sie aus der d-Diacetylusninsäure dargestellt wird, in 0,2-proc. alkoholischer Lösung im 2 dcm-Rohr als optisch inaktiv. Sie ist ein Isomeres oder Polymeres der Verbindung XXIII und enthält wie diese 2 durch Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure in der Kälte abspaltbare Acetylgruppen auf den Komplex $C_{16}H_{16}O_7$.

5,219 mg Subst. (bei 80° i. Hochv., Abnahme 0,4 Proc.): 11,490 mg CO_2, 2,230 mg H_2O. — 3,50 mg Subst.: 0,90 ccm $^n/_{40}$-NaOH (Acetylbestimmung).

$(C_{16}H_{16}O_7)_x$ (320,1)$_x$	Ber.	C 60,00	H 5,01	2x CH_3CO	26,9
	Gef.	„ 60,04	„ 4,78	„	27,5.

Die Schwerlöslichkeit der Verbindung spricht dafür, daß sie höher molekular ist. Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast in Campher ergaben zwar Werte (298 und 386), die mehr für die monomolekulare Formel sprechen; da aber bei der Bestimmung eine Verfärbung der Lösung in Campher beobachtet wird, dürfte Zersetzung eingetreten sein, die die Werte unzuverlässig macht.

Bei der Acetylbestimmung der Verbindung vom Schmelzp. 222 bis 223° mit konz. Schwefelsäure in der Kälte wird als Verseifungsprodukt die gleiche Substanz $C_{12}H_{12}O_5$ (XXVI) mit dem charakteristischen Verhalten beim Schmelzen erhalten, die auch aus der offenbar monomolekularen Verbindung $C_{16}H_{16}O_7$ vom Schmelzp. 132° (XXIII) in analoger Weise erhalten wird (Mischprobe).

5,484 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. keine Abnahme): 12,270 mg CO_2, 2,550 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_5$ (236,1) Ber. C 61,01 H 5,09 Gef. C 61,02 H 5,20.

Berichtigung

zur Arbeit „Die Konstitution der Usninsäure" von C. Schöpf und K. Heuck, A. **459**, 233 (1927).

Auf Seite 267 ist bei den Angaben über die Verseifung der d-Diacetyl-usninsäure mit Natronlauge, die d-Usninsäure zurücklieferte, aus Versehen der Schmelzp. 194° für die so erhaltene d-Usninsäure angegeben worden. Tatsächlich schmilzt die beim Verseifen erhaltene d-Usninsäure bei 202—204°, wovon wir uns nochmals überzeugt haben. Sie zeigt die angegebene Drehung.

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Rotationsdispersion und scheinbare Inaktivität einiger Chlorophyllderivate[1]);

von *Franziska Pruckner*, *August Oestreicher* und *Hans Fischer*.

(Eingelaufen am 4. Oktober 1940.)

Anläßlich der Untersuchung eines auf neuem Weg dargestellten teilsynthetischen Methyl-phäophorbids, über welches demnächst Mitteilung ergehen wird, konnten Feststellungen über die Rotation der Chlorophyllderivate gemacht werden. Bei der Messung der optischen Aktivität dieses Methylphäophorbids sowie eines daraus dargestellten Purpurin 7 wurde zunächst keine optische Aktivität gefunden, während ein aus demselben Präparat gewonnenes Chlorin e_6 optisch aktiv war. Dadurch wurde die Frage der „inaktiven Derivate" in der Chlorophyllreihe aufs neue von Interesse. Schon früher[2]) waren einige Derivate dargestellt worden, die keine Drehung des polarisierten Lichtes zeigten. Das Auffallende an dieser Erscheinung war jedoch, daß alle diese Körper bei der Weiterverarbeitung nach einigen Reaktionsstufen plötzlich wieder optische Aktivität zeigten. Für diese Erscheinung konnte bisher keine Erklärung gegeben werden. Auch bei den Körpern der Bacteriochlorophyll-Reihe wurde keine meßbare Aktivität gefunden. Die Messungen erfolgten dabei stets mit der von uns im allgemeinen verwendeten Filterkombination, die einen Wellenlängenbereich im Rot von 690—720 mμ umfaßt. Durch Ausdehnung der Messungen auf einen anderen Wellenlängenbereich konnten diese Erscheinungen nun aufgeklärt und gleichzeitig fest-

[1]) 101. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle, 100. Mitteilung A. **545**, 154 (1940).

[2]) H. Fischer u. K. Bub, A. **530**, 213 (1937).

gestellt werden: *In der Reihe der natürlichen Chlorophyllderivate mit dem Asymmetriezentrum in Kern IV existieren keine optisch inaktiven Körper.*

Ein Umschlagen des Drehsinnes bei der Messung mit rotem bzw. weißem Licht hatten wir schon an Chlorinen und Purpurinen beobachtet. Ebenso ist schon lange bekannt, daß in verschiedenen Lösungsmitteln mit Änderung der Farbe auch die Drehung sich ändert. An den vorliegenden Substanzen zeigt sich bei der Messung in weißem Licht und bei verschiedener Konzentration eine Änderung der Größe sowie auch des Vorzeichens der Drehung. Ursache dieses Effektes ist die sehr starke Rotationsdispersion dieser Substanzen. Eine genaue Untersuchung der Rotationsdispersion ist nur mit monochromatischem Licht möglich und wird angesichts der außerordentlich hohen und schmalen Absorptionsbanden dieser Körper an Apparatur und Lichtquelle sehr hohe Anforderungen stellen.

Wir haben daher zunächst einige vorläufige Messungen zusammengestellt, wobei wir einerseits die oben erwähnte Filterkombination für rotes Licht und anderseits das weiße Licht einer Wolframbogenlampe zu den Messungen verwendeten. Bei Änderung der Konzentration der Lösungen gelangt bei Einstrahlung von weißem Licht trotz unveränderter Absorption der Lösungen verschieden farbiges Licht ins Auge. Dieser bekannte physiologische Effekt[1]), nämlich, daß bei schwacher Beleuchtungsintensität vorwiegend die rote Lücke des Absorptionsspektrums, bei starker Intensität dagegen die grüne Lücke wahrgenommen wird, ermöglicht also immerhin eine Änderung der Farbe in einem größeren Wellenlängenbereich durch Änderung der Konzentration. Das gleiche kann natürlich, da für alle diese Lösungen das Lambert-Beersche Gesetz gilt, auch durch entsprechende Änderung der Schichtdicke erreicht werden. Ob daneben noch eine Abhängigkeit der Rotation von der Konzentration besteht, kann auch nur durch Messungen mit streng monochromatischem Licht festgestellt werden. Jeden-

[1]) Vgl. F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig, S. 270.

falls aber kann sie, wie ein orientierender Versuch mit Farbfilter zeigte (Tab. 2), nur von geringerer Größenordnung sein als die Rotationsdispersion selbst. Die verschiedenen Farben, die bei Änderung der Konzentration erscheinen, haben wir qualitativ definiert; einen Wellenlängenbereich anzugeben hat bei diesen Messungen keinen Sinn. Die Rotationsdispersion der Chlorophyll-Derivate bedingt es, daß bei jedem Übergang von Links- zu Rechtsdrehung für jede dieser Substanzen eine bzw. mehrere Stellen existieren, für welche die Rotation Null wird. Da die von uns bisher als inaktiv angesehenen Körper nun gerade zufällig dieses Gebiet im oder nahe am Bereich des zur Messung verwendeten Filters haben, konnte mit Filter in einem Konzentrationsbereich keine Aktivität gefunden werden. Mißt man dagegen mit weißem Licht und ändert die Konzentration und damit die bei der Messung wahrgenommene Farbe, so zeigen auch diese Substanzen Drehung. Das gleiche trifft auch für die Körper der Bacteriochlorophyll-Reihe zu, wo im Gebiet des Rotfilters die Drehung jedenfalls noch sehr klein ist, und überdies hier in diesem Gebiet die Absorption schon ziemlich groß ist, so daß nur stark verdünnte Lösungen zur Messung kamen.

Im einzelnen Fall sehen die vorläufigen Messungen etwa folgendermaßen aus: Bei hoher Konzentration ist die Lösung der Chlorine und Phorbide im durchfallenden weißen Licht rot, das rote Licht allein wird wahrgenommen und die Substanzen zeigen Linksdrehung. Bei fortschreitender Verdünnung erscheinen die Lösungen zunächst hellrot, orange bis gelb, in diesem Gebiet liegt die Stelle des Nullwertes der Drehung, die sich allerdings schwer genau erreichen läßt, da man hier bei der Messung stets Mischfarben hat. Bei noch weiterer Verdünnung sind die Lösungen in der Durchsicht einheitlich grün und man erhält hohe Werte der Rechtsdrehung. Bei den Purpurinen konnte mit Ausnahme von nicht mehr meßbaren Werten einer schwachen Linksdrehung bei Messungen mit weißem Licht nur Rechtsdrehung festgestellt werden. Doch haben zweifellos die Purpurine ebenfalls ihren Bereich der Linksdrehung, der

aber hier durch die Änderung des Absorptionsspektrums so weit nach Rot verschoben ist, daß er mit unserer Apparatur nicht mehr erfaßt werden konnte.

Auch bei den Substanzen der Bacteriochlorophyll-Reihe dürfte das Gebiet der stärkeren Linksdrehung weiter im Rot liegen. Diese Substanzen konnten auf Grund ihres besonderen Absorptionsspektrums auch bei diesen vorläufigen Messungen nur in einem kleinen Konzentrationsbereich untersucht werden. Die genauen Werte der Rotationsdispersion in Abhängigkeit von der Wellenlänge sowie ihr Zusammenhang mit Absorption und Struktur der Moleküle wird von F. Pruckner mit einer dafür einzurichtenden Apparatur noch eingehend untersucht und an anderer Stelle bekannt gegeben werden. In dem Konzentrationsbereich, in dem die Lösungen rot erscheinen, stimmen die Ergebnisse, wie zu erwarten, mit den Messungen im roten Licht überein. Hier wurde bei Chlorinen und Phorbiden nur Linksdrehung gefunden, wie sie auch mit Filter bei allen meßbaren Konzentrationen gefunden wird. Abweichungen bei Messungen mit Rotfilter können sich natürlich auch noch durch die Rotationsdispersion erklären lassen. Schon eine geringe Beimengung eines Farbstoffes kann das ziemlich breite Durchlässigkeitsgebiet des Filters so ungünstig abschneiden, daß durch eine nur geringfügige Verschiebung der Absorption eine relativ große Änderung der Rotation erfolgt (vgl. Messungen am Chlorin e-triester).

Es wurden vergleichende Messungen zwischen nativen Produkten und den entsprechenden ringsynthetisch dargestellten Körpern vorgenommen. Dabei ergab sich, daß die analogen Produkte in ihrer Drehung innerhalb der teilweise sehr großen Fehlergrenze übereinstimmen. Die Fehlerbreite hängt ab von der Reinheit der Farbe und von der Größe der gemessenen Drehung. Ablesungen unter 0,02° sind mit einem Fehler von mehr als 100 Proc. behaftet, können also nur mehr Richtung und Größenordnung der Drehung anzeigen. Bei großer Helligkeit des Gesichtsfeldes ist ebenso wie bei zu großer Dunkelheit eine Einstellung des Halbschattenfeldes sehr ungenau.

Versuche.

Substanz	mg Subst. in 100 ccm Aceton	Rotfilter (690—720 mμ)		Weißes Licht		Farbe (Durchsicht)
		$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	
Methylchlorophyllid a	10,65	− 0,07°	− 660°	− 0,04°	− 370°	rot
desgl.	5,37	− 0,05°	− 940°	+ 0,03° [4])	+ 560°	rotorange
		mit Blaufilter [1]):		+ 0,07°	+1300°	blau
desgl.	2,68	− 0,02°	− 750°	+ 0,10°	+3700°	grün
		mit Blaufilter [1]):		+ 0,04°	+1500°	blau
desgl.	1,79	—	—	+ 0,08°	+4500°	grün
Natives Methylphäophorbid a	20	− 0,02° [2])	≃ − 100°	− 0,02°	≃ − 100°	rot
Ringsynthetisches Methylphäophorbid a	18,05	− 0,02° [3])	≃ − 100°	− 0,02°	≃ − 100°	rot
Natives Methylphäophorbid a	10	0°	0°	0°	0°	rot
Ringsynthetisches Methylphäophorbid a	9,03	Spur links	≦ (− 100°)	nicht ablesbar [4])	—	rotorange
Natives Methylphäophorbid a	7,5	− 0,02°	≃ − 260°	+ 0,05°	+ 660°	orange
Ringsynthetisches Methylphäophorbid a	6,02	− 0,02°	≃ − 330°	+ 0,05°	+ 830°	gelborange
Natives Methylphäophorbid a	5,0	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,08°	+1600°	gelb
Ringsynthetisches Methylphäophorbid a	4,51	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,05°	+1108°	gelbgrün
Natives Methylphäophorbid a	2,5	− 0,02°	≃ − 800°	+ 0,04°	+1600°	gelbgrün
Ringsynthetisches Methylphäophorbid a	2,26	− 0,02°	≃ − 890°	+ 0,035°	+1550°	gelbgrün
Mesophäophorbid a [5])	21,0	− 0,03°	− 142°	− 0,04°	− 190°	rot
desgl.	10,5	0°	0°	− 0,02°	≃ − 200°	rot
desgl.	7,0	0°	0°	0°	0°	grün
desgl.	5,25	0°	0°	+ 0,045°	+ 860°	grün
desgl.	3,64	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,05°	+1380°	grün
desgl.	2,63	0°	0°	+ 0,025°	≃ +960°	hellgrün
Pyrophäophorbid a	13,5	− 0,05°	− 370°	+ 0,02°	+ 148°	hellrot
desgl.	6,75	− 0,02°	− 290°	+ 0,08°	+1180°	grün
desgl.	3,38	—	—	+ 0,09°	+2660°	grün
		mit Blaufilter [1]):		+ 0,14°	+4150°	blau
desgl.	2,25	—	—	+ 0,05°	+2230°	grün
		mit Blaufilter [1]):		+ 0,09°	+4000°	blau
Pyrophäophorbid b	7,48	Spur rechts	≦ (+ 100°)	+ 0,03°	+ 400°	rot
desgl.	3,74	—	—	+ 0,05°	+1330°	hellrot
		mit Blaufilter [1]):		+ 0,09°	+2400°	blau
desgl.	2,49	—	—	+ 0,02°	+ 800°	hellrot
		mit Blaufilter [1]):		+ 0,06°	+2400°	blau

Substanz	mg Subst. in 100 ccm Aceton	Rotfilter (690—720 mμ)		Weißes Licht		Farbe (Durchsicht)
		$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	13,31	− 0,04°	− 300°	+ 0,05° [4])	+ 375°	rotorange
Chlorin e_6-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	14,32	− 0,05°	− 350°	Rechtsdrehung [4])	—	rotorange
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a [5])	15,3	− 0,04°	− 260°	Rechtsdrehung [4])	—	rotorange
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	8,87	− 0,02°	≃ − 225°	+ 0,18°	+ 2030°	olivgrün
Chlorin e_6-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	9,56	− 0,02°	≃ − 210°	+ 0,20°	+ 2090°	olivgrün
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a [5])	10,22	− 0,04°	− 390°	+ 0,14°	+ 1370°	olivgrün
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	4,47	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,10°	+ 2260°	grün
Chlorin e_6-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	4,75	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,12°	+ 2530°	grün
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a [5])	5,11	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,06°	+ 1170°	grün
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	2,22	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,05°	+ 2260°	hellgrün
Chlorin e_6-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	2,37	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,05°	+ 2110°	hellgrün
Chlorin e_6-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a [5])	2,55	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,03°	+ 1180°	hellgrün
Mesochlorin e_6-trimethylester [3])	19,26	− 0,04°	− 219°	− 0,03°	− 155°	rot
desgl.	14,44	Spur links	≦ (− 100°)	+ 0,05° [4])	+ 346°	rotbraun
desgl.	9,63	Spur rechts	≦ (+ 100°)	+ 0,14°	+ 1450°	gelbrosa
desgl.	4,82	− 0,03°	− 620°	+ 0,08°	+ 1660°	grün
Mesochlorin e_6-dimethylester-benzoesäureanhydrid [3])	20,4	0°	0°	0°	0°	rot
desgl.	10,2	− 0,02°	≃ − 196°	+ 0,05° [4])	+ 490°	gelbrosa
desgl.	5,1	− 0,025°	− 490°	+ 0,05°	+ 980°	hellgrün

Substanz	mg Subst. in 100 ccm Aceton	Rotfilter (690—720 mμ)		Weißes Licht		Farbe (Durchsicht)
		$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	
Purpurin 7-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	18,36	nicht erkennbar[3])	—	nicht erkennbar[3])	—	rot
Purpurin 7-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	18,2	Spur links	$\leqq(-100^0)$	nicht erkennbar[3])	—	rot
Purpurin 7-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	13,1	nicht erkennbar[3])	—	+ 0,04°	+ 305°	rot
Purpurin 7-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	12,7	+ 0,02°	$\simeq$ + 160°	+ 0,03°	+ 240°	gelbrot
Purpurin 7-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	6,55	+ 0,03°	+ 460°	+ 0,12°	+1830°	gelb
Purpurin 7-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	6,35	+ 0,02°[2])	$\simeq$ + 310°	+ 0,12°	+1880°	gelb
Purpurin 7-trimethylester a. nat. Methylphäophorbid a	3,28	+ 0,02°[2])	$\simeq$ + 620°	+ 0,10°	+3060°	gelb
Purpurin 7-trimethylester a. rings. Methylphäophorbid a	3,60	nicht erkennbar[2])	—	+ 0,10°	+2777°	gelb
Rhodin g_7	13,90	− 0,04°	− 290°	− 0,06°	− 430°	rot
desgl.	6,95	− 0,02°	− 290°	− 0,03°	− 430°	rot
desgl.	3,48	Spur links	$\leqq(-100^0)$	0°	0°	rot
desgl.	2,32	—	—	+ 0,03°	+1300°	rotviolett[6])
Meso-purpurin 3-hämin	9,24	—	—	+ 0,24°	+2600°	grün
desgl.	6,96	—	—	+ 0,15°	+2150°	grün
desgl.	3,48	− 0,03°	− 860°	+ 0,07°	+2000°	grün
desgl.	2,32	—	—	+ 0,05°	+2160°	grün
Chlor-oxy-meso-purpurin 7-kupferkomplexsalz	10,37	− 0,09°	− 870°	0°	0°	rotviolett[6])
desgl.	6,91	− 0,06°	− 870°	+ 0,10°	+1400°	violett[6])
		mit Blaufilter[1]):		+ 0,36°	+5200°	blau
desgl.	5,19	− 0,04°	− 770°	+ 0,20°	+3900°	hellblau
		mit Blaufilter[1]):		+ 0,24°	+4600°	blau
desgl.	2,60	—	—	+ 0,12°	+4600°	blau
desgl.	1,73	—	—	+ 0,07°	+4000°	blau

Substanz	mg Subst. in 100 ccm Aceton	Rotfilter (690—720 mμ)		Weißes Licht		Farbe (Durchsicht)
		$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	$\Delta\alpha$	$[\alpha]_{20}$	
Bacterio-methyl-phäophorbid a	11,63	nicht erkennbar[2]	—	− 0,03°	− 260°	graugrün
desgl.	5,81	desgl.	—	− 0,02°	≃ −340°	graugrün
desgl.	in 100 ccm 20 % HCl 19,88	—	—	+ 0,03°	+ 150°	grün
Bacterio-chlorin e_6-trimethylester	in 100 ccm Aceton 30,25	nicht erkennbar[2]	—	+ 0,18°	+ 596°	grün
desgl.	22,68	desgl.	—	+ 0,11°	+ 484°	hellgrün
desgl.	15,13	desgl.	—	+ 0,07°	+ 460°	hellgrün
desgl.	in 100 ccm 20 % HCl 20,0	—	—	+ 0,07°	+ 350°	blau

[1]) Blaufilter: Gesättigte wäßrige Lösung von Kupfersulfat; Schichtdicke 2 cm.

[2]) Wegen zu großer bzw. zu geringer Helligkeit des Gesichtsfeldes unsichere Messung oder überhaupt nicht zu erkennen.

[3]) Bisher als inaktiv bezeichnete Substanzen.

[4]) Wegen Zweifarbigkeit des Gesichtsfeldes unsichere Messung, vgl. S. 48.

[5]) Keine analysenreine Substanz, geringe Beimengung eines anderen Farbstoffes, vgl. S. 44.

[6]) Mischfarbe aus rot und bla

Eine verschiedene Färbung der Halbschattenfelder, wie sie bisweilen vorkommt, besonders im Gebiet Gelb-Orange erschwert gleichfalls die Messung. In der Nähe des Nullpunktes der Rotationsdispersion, also in der Nähe der Bandenmaxima, ändert sich der Wert der Drehung am schnellsten mit der Wellenlänge, um so mehr als bei all diesen Körpern sehr schmale Absorptionsbanden vorliegen. Da die Wellenlänge des bei der Messung wahrgenommenen Lichtes aber weitgehend undefiniert ist, ist hier auch die Schwankungsbreite der Rotation entsprechend größer. Alle unsicheren Messungen sind in der Tabelle noch besonders gekennzeichnet. Die vorstehenden Tabellen sind daher keineswegs eine

Zusammenstellung endgültig maßgebender Werte der Rotation, sondern vielmehr ein vorläufiger Überblick über deren allgemeinen Verlauf. Als praktische Folgerung aber ergibt sich schon jetzt, daß Vergleichsmessungen an Substanzen verschiedener Darstellungsweise nur dann von Wert sind, wenn sie bei gleicher Konzentration und Schichtdicke, sowie mit der gleichen Lichtquelle, deren spektrale Verteilung ja ebenfalls für die in der Durchsicht erscheinende Farbe maßgebend ist, vorgenommen werden. Exakte Angaben sind nur möglich bei Verwendung von monochromatischem Licht von einer Breite von < 10 mμ.

Neue Teilsynthesen von Methylphäophorbid a aus Chlorin e_6-triester[1]);

von *Hans Fischer* und *August Oestreicher*.

(Eingelaufen am 23. Oktober 1940.)

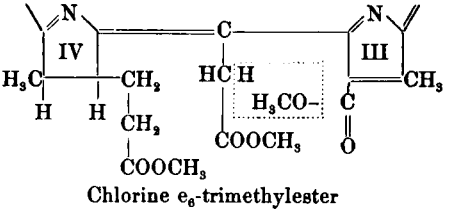
Vor kurzem berichteten wir[2]) über die Teilsynthese von Methylphäophorbid a und b, ausgehend von Chlorin e_6-trimethylester, bzw. Rhodin g_7-trimethylester durch kurzes energisches Erhitzen mit 10-proc. methylalkoholischem Kali im Stickstoffstrom. Die in guter Ausbeute entstandenen teilsynthetischen Produkte waren in allen Eigenschaften mit den Naturprodukten identisch, bis auf die spezifische Drehung. Hier wurden verschiedenartige Werte erhalten. Auffallend war auch, daß die Reaktion in der Chlorinreihe nicht mit den guten Ausbeuten verlief, wie es bei den analogen Körpern der Porphyrinreihe der Fall ist. Zwischen Chloroporphyrin e_6 und Phäoporphyrin a_5 bestehen quantitative reversible Beziehungen. Man hat also den Eindruck, als ob die Hydrierung im Kern IV eine Hemmung für den isocyclischen

[1]) 102. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle (101. Mitteilung A. **546**, 41 (1940).

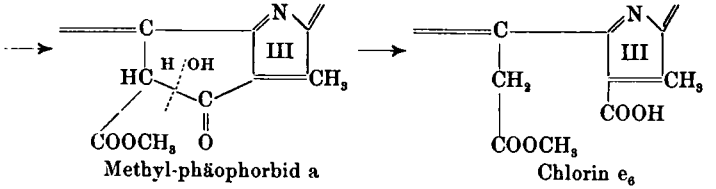
[2]) H. Fischer u. W. Lautsch, A. **528**, 265 (1937).

Ringschluß bedeute, obwohl hiergegen experimentelle Einwände bestehen; denn die Darstellung von Purpurin 7 gelingt aus Chlorin e_6-trimethylester in ebenso guter Ausbeute wie aus Phäophorbid a. Die beste Erklärung für diesen Befund ist die Annahme einer primären Synthese von Methylphäophorbid, d. h. wir nehmen an, daß der Purpurinreaktion aus Chlorin e_6-triester die Ringsynthese des Phäophorbids vorausgeht.

Beim Versetzen einer Pyridinlösung von Chlorin e_6-trimethylester mit 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge in der Hitze, tritt nun im Augenblick der Zugabe von Alkali momentan *Braunfärbung* auf, die nach etwa 5 Sekunden in das Grün des Alkalisalzes des Chlorin e_6 übergeht. Diese Erscheinung ist der der Phasenprobe durchaus analog und es lag die Vermutung nahe, daß hier intermediär der Ringschluß zum Phäophorbid eingetreten war und das freie Chlorin erst wieder durch Hydrolyse des isocyclischen Ringes entsteht, entsprechend folgenden Formulierungen, wobei es



Chlorine e_6-trimethylester



Methyl-phäophorbid a — Chlorin e_6

unentschieden bleibt, wie weit die Verseifung der Estergruppen zur freien Säure eingetreten ist. Experimentell wäre dies nicht allzu schwierig zu ermitteln. Um obige Vermutung zu bestätigen und das entstandene Phäophorbid zu isolieren, wurde die Reaktion nach 2—3 Sekunden durch Eingießen der alkalischen Lösung in eisgekühlte Salzsäure

unterbrochen und die Reaktionsprodukte über Äther aufgearbeitet. Bei der Fraktionierung ergab sich, daß tatsächlich *Phäophorbid a* in beträchtlicher Menge entstanden war.

Als Nebenprodukte treten Chlorin e_6, das unstabile Chlorin von Purpurin 7 und schließlich ein unbekanntes Purpurin auf, dessen Untersuchung in Bearbeitung ist und über welches demnächst Mitteilung erfolgen wird. Interessant an der Bildung dieses Purpurins ist, daß es bereits als solches bei der Reaktion entsteht und nicht über sein unstabiles Chlorin. Möglich ist auch eine sekundäre Bildung unter den Reaktionsbedingungen.

Das auf obige Weise erhaltene *ringsynthetische Phäophorbid* krystallisiert prachtvoll aus seiner Ätherlösung und ist in allen seinen Eigenschaften mit *nativem Phäophorbid* identisch. Der Mischschmelzpunkt mit diesem ergibt keine Depression. Der Abbau mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig führt zu Phäoporphyrin a_5, was spektroskopisch festgestellt wurde. Die Phasenprobe des Phäophorbids ist positiv. Die auf bekanntem Wege daraus dargestellten Körper Chlorin e_6 und Purpurin 7 sind in ihren Eigenschaften mit den nativen Produkten ebenfalls identisch. Das ringsynthetische Phäophorbid, sowie das daraus erhaltene Purpurin 7 und Chlorin e_6 zeigen das gleiche optische Verhalten wie die natürlichen Produkte. Auch hier traten anfänglich wie seinerzeit[1]) Körper mit verschiedenartiger Drehung auf und beim scheinbar inaktiven, ringsynthetisch erhaltenen Phäophorbid wurde bei wechselnder Konzentration optische Aktivität festgestellt. Über diese Befunde haben wir bereits berichtet[2]).

Die Reaktionsgeschwindigkeit des oben beschriebenen Ringschlusses ist außerordentlich groß. Experimentell konnte festgestellt werden, daß bereits in $\sim {}^1/_{100}$ Sekunde merkliche Mengen von Phäophorbid a entstehen. Ferner konnte ein weiterer Beweis dafür geliefert werden, daß das Phäophorbid mit einer freien Carbonsäure am Kohlenstoffatom 10 nicht existenzfähig ist, denn die gleiche Reaktion versagt am freien Chlorin e_6, während der Ringschluß am Chlorin e_6-dimethylester (6-Carbonsäure-γ-essigsäure-methylester) ge-

[1]) H. Fischer u. W. Lautsch, A. **528**, 265 (1937).

[2]) F. Pruckner, A. Oestreicher u. H. Fischer, A. **546**, 41 (1940).

rade noch in minimaler Ausbeute spektroskopisch feststellbar ist.

Nachdem nun die Resynthese von Phäophorbid a aus Chlorin e_6-trimethylester durch Einwirkung von 30-proc. methylalkoholischem Kali in der Hitze mit guter Ausbeute durchgeführt war, lag es nahe, die gleiche Reaktion mit Hilfe von Natriumäthylat *in der Kälte* durchzuführen. Diese Versuche verliefen wechselnd. Insbesondere war das entstehende Phäophorbid schlecht krystallisationsfähig, vermutlich bedingt durch Umesterung. Deshalb verwandten wir nunmehr Natriummethylat und in der Tat wurde so im Stickstoffstrom aus Chlorin e_6-trimethylester in Aceton eine etwa 50-proc. Ausbeute an *reinem Methylphäophorbid a* erzielt, das wiederum in allen Eigenschaften identisch war mit dem „Naturprodukt". Auch hier hat sich als Nebenprodukt wieder etwas Purpurin 7 gebildet; in einzelnen Versuchen wurde es auch vollkommen vermißt, so daß die bereits oben ausgesprochene Vermutung der sekundären Entstehung des Purpurin 7 sehr wahrscheinlich ist.

Was den unterschiedlichen Verlauf der Ringsynthese zwischen dem Chlorin- und dem Porphyrin-system anlangt, so besteht nunmehr kein Gegensatz mehr. In beiden Fällen läßt sich ausgehend vom Triester in glatter Reaktion die Resynthese des isocyclischen Ringes durchführen. Umgekehrt überzeugten wir uns, daß sowohl Phäophorbid a, Phäoporphyrin a_5-dimethylester wie Vinylphäoporphyrin a_5 durch Natriummethylat in ausgezeichneter Ausbeute zu den entsprechenden Tricarbonsäuren, Chlorin e_6, Chloroporphyrin e_6, bzw. Vinylchloroporphyrin e_6 gespalten werden.

Es muß berücksichtigt werden, daß in der grünen, wie in der roten Reihe, die Carboxylgruppe in 6-Stellung sich neu bildet, mithin salzbildend auftreten wird, wodurch die Bildung eines Gleichgewichts, bzw. eine neue Resynthese nicht möglich ist. Dazu kommt noch, daß, sowie der γ-Essigsäurerest in der grünen Reihe verseift ist, die Resynthese nur unter Decarboxylierung statthat.

Nachdem durch obige Versuche unter den *mildesten* Bedingungen im alkalischen Medium die *Resynthese* von

Phäophorbid aus Chlorin e_6-trimethylester erfolgt, ist damit auch der scharfe Beweis erbracht, daß die Purpurinreaktion des Chlorin e_6-triesters tatsächlich primär über die Phäophorbidstufe geht. Gleichzeitig bilden die dabei auftretenden Erscheinungen eine neue Bestätigung und Erhärtung unserer Auffassung der Phasenprobe. Die Braunfärbung ist bedingt durch das Natriumsalz des Phäophorbids in der Enolform (braun), aus dem dann mit größter Reaktionsgeschwindigkeit die Verseifung zum grünen Chlorin e_6-mononatriumsalz erfolgt.

Die Übertragung der beschriebenen Reaktionen auf Rhodin g_7 und sein Oxim hat unerwarteterweise Schwierigkeiten ergeben, die sich jedoch durch Verwendung des Acetals nach den bisherigen Versuchen überwinden lassen. Hierüber erfolgt bald Mitteilung, ebenso über das Verhalten des Bacteriochlorins und seines Dehydrokörpers.

Versuchsteil.

Ringsynthetisches Methylphäophorbid a aus Chlorin e_6-trimethylester.

a) 500 mg Chlorin e_6-trimethylester werden in 50 ccm Pyridin gelöst, auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und mit 100 ccm siedender 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge versetzt und rasch gerührt. Die Farbe schlägt dabei von olivgrün nach braun um. Nach etwa 2 Sekunden wird rasch auf 200 ccm eisgekühlte und mit Eisstückchen versetzte 20-proc. Salzsäure. gegossen. Die salzsaure Lösung wird nun in 4 Liter Äther getrieben. Mit 8-proc. Salzsäure wird das nicht umgesetzte Chlorin ausgezogen. Dann wird neutral gewaschen und in üblicher Weise mit Diazomethan verestert. Nach dem Verestern wird mit 10-proc. Salzsäure das restliche Chlorin e_6 entfernt und mit 12—14-proc. Salzsäure Purpurin 7 ausgezogen. Wenn die Salzsäureauszüge in Äther getrieben, reines Phäophorbidspektrum zeigen, wird dieses mit 15—16-proc. Salzsäure entzogen und in frischen Äther getrieben. Im Restäther verbleibt ein Körper mit hoher Salzsäurezahl und Purpurinspektrum, dessen Identifizierung noch in Bearbeitung ist. Die Ätherlösung des

Methylphäophorbids wird nochmals nachverestert, gewaschen und auf etwa 30 ccm eingeengt, wobei das Methylphäophorbid a in gut ausgebildeten 6-kantigen Platten auskrystallisiert. Schmelzp. 228°, Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergibt keine Depression. Ausbeute bis zu 40 Proc.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton–Methanol umkrystallisiert und bei 120° i. Hochv. getrocknet.

4,460 mg Subst.: 11,653 mg CO_2; 3,89 mg Subst.: 2,190 mg H_2O. — 3,665 mg Subst.: 0,305 ccm N_2 (25°, 725 mm). — 3,598 mg Subst.: 2,927 mg AgJ.

$C_{36}H_{38}N_4O_5$ (606,3)	Ber.	C 71,25	H 6,32	N 9,24	2 OCH_3	10,22
	Gef.	„ 71,26	„ 6,30	„ 9,09	„	10,75.

Das Spektrum ist mit dem von analytischem Methylphäophorbid a identisch. Phasenprobe positiv.

b) 500 mg Chlorin e_6-trimethylester werden in 150 ccm Aceton gelöst und unter Durchleiten eines mäßigen Stickstoffstromes wird eine frisch bereitete kalte Lösung von 500 mg Natrium in 50 ccm Methanol zugegeben. Die Farbe geht dabei von Grün allmählich in Braun über. Man läßt $^1/_2$ Stunde reagieren und überführt dann in 4 Liter Äther. Mit 0,5-proc. Salzsäure wird das Methylat ausgewaschen und mit 8-proc. Salzsäure das nicht umgesetzte Chlorin e_6 ausgezogen. Dann wird neutral gewaschen und mit Diazomethan $^1/_2$ Stunde verestert. Hierbei wird aus evtl. entstandenem unstabilen Chlorin, Purpurin 7 gebildet, das nun zusammen mit noch vorhandenem Chlorin e_6 mit 13-proc. Säure extrahiert wird. Sobald die Salzsäureauszüge in Äther getrieben, reines Phäophorbidspektrum zeigen, wird dieses mit 18-proc. Salzsäure ausgezogen und in 3 Liter frischen Äther gebracht. Nach dem Neutralwaschen wird nochmals mit Diazomethan nachverestert und die Ätherlösung auf 30 ccm eingeengt, wobei das Methylphäophorbid a in prächtigen 6-kantigen Platten auskrystallisiert. Schmelzp. 228°. Mischschmelzpunkt mit analytischem Material 227°. Ausbeute 250 mg.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton–Methanol umkrystallisiert und bei 120° i. Hochv. getrocknet.

3,648 mg Subst.: 9,572 mg CO_2, 2,140 mg H_2O. — 3,030 mg Subst.: 0,265 ccm N_2 (23°, 716 mm). — 3,068 mg Subst.: 2,325 mg AgJ.

$C_{36}H_{38}N_4O_5$ (606,3)	Ber.	C 71,25	H 6,32	N 9,24	2 OCH_3	10,22
	Gef.	„ 71,56	„ 6,56	„ 9,50	„	10,01.

Das Spektrum ist mit dem von analytischem Material identisch. Phasenprobe positiv. Optische Werte vgl. Tabelle der vorangegangenen Mitteilung.

Chlorin e_6-trimetylester aus ringsynthetischem Methylphäophorbid a.

Aus dem nach a) dargestellten Methylphäophorbid a wird in üblicher Weise mit 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge Chlorin e_6 dargestellt. Der Trimethylester hat den Schmelzp. 209°, der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material liegt bei 209°. Optische Werte vgl. Tabelle der vorangegangenen Mitteilung.

Purpurin 7-trimethylester aus ringsynthetischem Methylphäophorbid a.

Die Darstellung erfolgt in üblicher Weise mit propylalkoholischem Kali. Das Purpurin krystallisiert in hexagonalen Tafeln vom Schmelzp. 230°, der Mischschmelzpunkt mit Purpurin 7 aus analytischem Phäophorbid ergibt keine Depression. Der Abbau durch 2-stündiges Kochen in Pyridin liefert Vinylrhodoporphyrin.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton–Methanol umkrystallisiert und bei 120° i. Hochv. getrocknet.

4,179 mg Subst.: 10,432 mg CO_2, 2,238 mg H_2O. — 4,406 mg Subst.: 4,795 mg AgJ.

$C_{37}H_{40}N_4O_7$ (652,4)	Ber.	C 68,06	H 6,18	3 OCH_3 14,26
	Gef.	„ 68,08	„ 5,99	„ 14,38.

Das Spektrum ist mit dem von Purpurin 7 aus analytischem Phäophorbid identisch. Optische Werte vgl. Tabelle der vorangegangenen Mitteilung.

Phäoporphyrin a_5 aus Chloroporphyrin e_6-trimethylester.

100 mg Chloroporphyrin e_6-trimethylester werden in 200 ccm Aceton gelöst und eine frisch bereitete kalte Lösung von 100 mg Natrium in 50 ccm Methanol zugegeben und 15 Minuten geschüttelt. Dann wird in 3 Liter Äther überführt, mit 0,5-proc. Salzsäure das Methylat ausgewaschen und mit 6-proc. Salzsäure das nicht umgesetzte Chloroporphyrin e_6 ausgezogen. Mit 9-proc. Salzsäure wird noch so lange ausgezogen, bis die Auszüge in Äther reines Phäoporphyrin a_5-Spektrum zeigen. Dieses wird mit 12-proc.

Salzsäure ausgezogen und in frischen Äther überführt, mit Diazomethan nachverestert und die Ätherlösung eingeengt, wobei Phäoporphyrin a_5-dimethylester in wetzsteinförmigen Krystallen auskrystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton–Methanol hat die Substanz den Schmelzp. 265° und gibt mit Material anderer Darstellung keine Depression. Das Spektrum ist mit dem von analytischem Material identisch. Ausbeute 85 Proc.

Die gleiche Reaktion am Vinylchloroporphyrin e_6-trimethylester vorgenommen, führt zu Vinylphäoporphyrin a_5.

Chlorin e_6 aus Phäophorbid a.

500 mg Methylphäophorbid a werden in 120 ccm Aceton heiß gelöst, die siedende Lösung von 1 g Natrium in 200 ccm Methanol zugegeben und unter Einleiten von Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Die Lösungsfarbe geht von Grün über Braun wieder nach Grün über. Nach 5 Minuten wird abgekühlt, in 4 Liter Äther überführt und mit 0,5-proc. Salzsäure das Methylat ausgewaschen. Mit 8-proc. Salzsäure wird Chlorin e_6 entzogen, in 3 Liter frischen Äther überführt und mit Diazomethan wie üblich verestert. Beim Einengen der Ätherlösung krystallisiert der Chlorin e_6-trimethylester in dünnen Nadeln und langen Prismen aus. Schmelzp. 210°, Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung 209°. Ausbeute 200 mg.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton–Methanol umkrystallisiert und bei 120° i. Hochv. getrocknet.

4,014 mg Subst.: 10,197 mg CO_2, 2,314 mg H_2O. — 3,220 mg Subst.: 0,255 ccm N_2 (21°, 718 mm). — 3,485 mg Subst.: 3,799 mg AgJ.

$C_{37}H_{42}N_4O_6$ (638,7)	Ber.	C 69,59	H 6,62	N 8,77	3 OCH_3 14,58
	Gef.	„ 69,28	„ 6,45	„ 8,69	„ 14,40.

Das Spektrum ist mit dem von Chlorin e_6 anderer Darstellung identisch.

Chloroporphyrin e_6 aus Phäoporphyrin a_5.

100 mg Phäoporphyrin a_5-dimethylester werden in 80 ccm heißem Aceton gelöst und die siedende Lösung von 200 mg Natrium in 20 ccm Methanol zugegeben und unter Rückfluß

gekocht. Evtl. ungelöstes Phäoporphyrin a_5 geht beim Zugeben des Methylats in Lösung. Die Farbe geht von Rot über eine kurze Grünfärbung nach Oliv und Braun, schließlich in Rotbraun über. Nach 5 Minuten wird abgekühlt, in 3 Liter Äther überführt und mit 0,5-proc. Salzsäure das Methylat ausgewaschen. Mit 3-proc. Salzsäure wird das Chloroporphyrin e_6 ausgezogen und in frischen Äther überführt. Mit Diazomethan wird in üblicher Weise verestert und die Ätherlösung eingeengt. Das Porphyrin krystallisiert in rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 252°. Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergibt keine Depression. Desgleichen ist das Spektrum mit Material anderer Darstellung identisch. Ausbeute 65 Proc.

Die analoge Reaktion führt vom Vinylphäoporphyrin a_5 zum Vinylchloroporphyrin e_6.

Brechung und Absorption ungesättigter Verbindungen;

von *Nils Andreas Sörensen.*

Mit 18 Figuren im Text.

[Aus dem Institut für organische Chemie der Norwegischen Technischen Hochschule in Trondheim.]

(Eingelaufen am 30. September 1940.)

Das Ziel vorliegender Untersuchung ist eine Berechnung des Refraktionsbeitrags der Ultraviolettabsorptionsbanden ungesättigter Verbindungen. Dieser Beitrag soll verglichen werden mit den bekannten Exaltationen in der Molrefraktion für Doppelbindungen und Konjugation der Doppelbindungen untereinander. Mit dem Ausfall dieses Vergleichs steht und fällt der Wert einer solchen Untersuchung. Wir werden deshalb zuerst einige Fälle durchrechnen, danach unter Einbeziehung der Ergebnisse die

Bedeutung des Problems für andere Zweige der theoretischen organischen Chemie kurz besprechen.

Grundlagen.

Ein überaus umfangreiches spektrochemisches Material ist vor allem von J. F. Eijkman[1]), J. W. Brühl[2]), F. Eisenlohr[3]) und insbesondere von K. von Auwers und seinen Schülern[4]) mit größter Sorgfalt gesammelt worden. Es umfaßt fast sämtliche Körperklassen der organischen Chemie und hat an und für sich schon mehrmals für die Aufklärung konstitutiver und konfigurativer Verhältnisse gedient. Es dürfte kaum ein anderes physico-chemisches Gebiet geben, bei dem das experimentelle Material derart überwältigend reich ist.

Außer der Molrefraktion bei D-Licht sind meistens die Molrefraktion für die 3 Wasserstofflinien ($\alpha = 6562{,}8$, $\beta = 4861{,}3$ und $\gamma = 4340{,}5$) bestimmt worden; für die Berechnung der Dispersion im sichtbaren Licht für ungefärbte Verbindungen reichen diese Beobachtungen völlig aus. In neuerer Zeit werden öfters die gelbe Heliumlinie ($\lambda = 5875{,}7$), die rote Cadmiumlinie ($\lambda = 6438{,}5$), sowie die 3 Quecksilberlinien 5790,7, 5460,7 und 4358,3 verwendet. Refraktionsmessungen im Ultravioletten liegen nur vereinzelt vor. Besonders V. Henri[5]), H. Voellmy[6]) und T. M. Lowry und C. B. Allsopp[7]) verdanken wir ausgedehnte und sorgfältige

---

[1]) Recherches refractometrique, Haarlem 1919. Hg. von A. F. Holleman.

[2]) Vgl. das Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Nachruf, B. **44**, 3788 (1911).

[3]) Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912.

[4]) Vgl. das Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Nachruf, B. **72**, 114 (1939).

[5]) Études de Photochimie, Paris 1919.

[6]) Ph. Ch. (A) **127**, 305 (1927).

[7]) „Refractive Dispersion of Organic Compounds, Part I—III; T. M. Lowry u. C. B. Allsopp, Proc. Roy. Soc. (A) **133**, 26 (1931); Part IV, C. B. Allsopp, Ebenda (A) **143**, 618 (1934); Part V, **146**, 300 (1934); Part VI, T. M. Lowry u. C. B. Allsopp, Ebenda **146**, 313 (1934); Part VII, C. B. Alsopp u. H. F. Willis, Ebenda **153**, 379 (1936); Part VIII, **153**, 392 (1936); Part IX, T. M. Lowry† u. C. B. Allsopp, Ebenda **163**, 356 (1937).

Messungen bis etwa 2500 ÅE. Die Exaltationen ergeben sich jeweils als Differenz der gefundenen Werte der Molrefraktion und der aus den Atomrefraktionen gesättigter Verbindungen bei den verschiedenen Wellenlängen berechneten Werte.

Zwar werden Vergleiche bei irgendwelcher Wellenlänge, wie z. B. der am meisten verwendeten Na-Wellenlänge für die meisten spektrochemischen Zwecke ausreichen; zweckmäßig ist es jedoch die ganze Spektrochemie von den jederzeit am bequemsten zugänglichen Lichtquellen unabhängig zu machen. Dies geschieht einfach dadurch, daß mit Hilfe der Lorentz-Lorenzschen Dispersionsformel:

$$(1) \qquad R = \frac{n^2 \div 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\alpha} = \frac{R_{\lambda = \infty,\ \text{beob.}} \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div \lambda_0^2}$$

ohne Rücksicht auf die Ultrarotabsorptionsbanden die Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen ($R_{\lambda = \infty,\ \text{beob.}}$) berechnet wird. Von $R_{\lambda = \infty,\ \text{beob.}}$ wird danach wieder die aus den Atomrefraktionen für $\lambda = \infty$ berechnete Molrefraktion ($R_{\lambda = \infty,\ \text{ber.}}$) abgezogen. Diese Differenz werden wir die molare Exaltation bei $\lambda = \infty$ nennen und mit $\Delta R_{\lambda = \infty}$ bezeichnen.

$$(2) \qquad \Delta R_{\lambda = \infty} = R_{\lambda = \infty,\ \text{beob.}} \div R_{\lambda = \infty,\ \text{ber.}}$$

Es wird deshalb im folgenden immer in Übereinstimmung mit E. Hückel[1]) mit molekularen Exaltationen gerechnet und nicht mit den in der Spektrochemie gebräuchlichen „spezifischen Exaltationen" $= \frac{\Delta R}{M} \cdot 100$. Die theoretischen Ansätze über die Molekularrefraktion setzen immer gleiche Molekülzahl in der Volumeinheit voraus. Um quantitative Übereinstimmung zu erzielen, ist deshalb mit molekularen Exaltationen zu rechnen. Die Frage, welche Größe für die physico-chemischen Anwendungen der Spektrochemie am zweckmäßigsten ist, wird davon gar nicht berührt. Ein allgemeiner Übergang zu molekularen Exaltationen scheint wünschenswert.

---

[1]) Ph. Ch. (A) **163**, 67 (1932); vgl. dazu K. von Auwers, Ebenda (A) **164**, 44 (1933).

Gleichzeitig gibt die verwendete Umrechnung der Molrefraktion und der Exaltation auf unendlich lange Wellen durch die Größe λ_0 eine Charakterisierung der Dispersion, die vom theoretischen Standpunkt aus den meist verwendeten procentualen Überschüssen von $M_\alpha \div M_\beta$ und $M_\alpha \div M_\gamma$ über das Normale klar vorzuziehen ist. λ_0 gibt die Lage des für die Dispersion nach Formel (1) und (3) maßgebenden optischen Schwerpunktes der Absorptionsbanden an.

Die theoretische Verknüpfung der Refraktion mit der selektiven Absorption wurde schon vor der Sammlung des größten Teils des experimentellen Materials von P. Drude[1]) und W. Voigt[2]) vorgenommen. Bis auf die physikalische Bedeutung der Konstante f_{io} ist dieser Ausdruck auch unter den neuen Vorstellungen der Wellenmechanik stehen geblieben.

$$R = \frac{M}{d}\frac{n^2 \div 1}{n^2 + 2} = \frac{e^2 \cdot N}{3\pi \cdot m} \sum_i \frac{f_{io}}{\nu_{io}^2 \div \nu^2}. \tag{3}$$

d = Dichte, M = Molekulargewicht, N = Lochschmidtsche Zahl, e = Ladung des Elektrons, m = Masse des Elektrons, ν = Schwingungszahl ($\nu \cdot \lambda = c$).

f_{io} gibt die Stärke der zur Schwingungszahl ν_0 gehörenden Absorptionsbande an und wird durch Gleichung (4) mit dem molaren Extinktionskoeffizienten verknüpft.

$$f_{io} = \frac{m \cdot c}{\pi \cdot e^2} \cdot \frac{1}{n} \int \varepsilon \cdot d\nu. \tag{4}$$

c = Lichtgeschwindigkeit, n = Zahl der Moleküle im cm³; $n = \frac{N}{10^3} K$, K = Konzentration in Mol-Liter, ε ist definiert durch

$$\frac{J_1}{J_0} = e^{\div \varepsilon \cdot d} = 10^{\div \varkappa \cdot K \cdot d}. \tag{5}$$

d = Schichtdicke in cm.

Die Gleichungen (3), (4) und (5) gestatten den Beitrag einer Absorptionsbande zur Molekularrefraktion quantitativ zu berechnen.

---

[1]) Lehrbuch der Optik, 3. Aufl., Leipzig 1912, Wied. Ann. **48**, 536 (1893).

[2]) Wied. Ann. **67**, 345 (1899); vgl. weiter K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Absorption und Dispersion in Geiger-Scheel: Handbuch der Physik Bd. XX, Berlin 1928.

Für die hier zu behandelnden Fragen ist es belanglos, wie man die beobachteten Absorptionsbanden rechnerisch auswertet: durch numerische Integration oder durch Approximation durch Fehlerkurven. Ich habe nach T. M. Lowry[1]) die Absorptionsbanden mit Hilfe in Wellenlängen symmetrischer Fehlerkurven approximiert

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \cdot e^{\div \frac{(\lambda \div \lambda_0)^2}{\Theta^2}}. \tag{6}$$

Der Parameter Θ ist

$$\Theta = \frac{\lambda'}{1{,}6651} \tag{7}$$

λ' = Halbwertsbreite der Absorptionsbande.

Da weiter

$$\int_0^\infty \varepsilon \cdot d\nu = \varepsilon_{max} \int_0^\infty e^{\div \frac{(\lambda \div \lambda_0)^2}{\Theta^2}} \cdot d\nu = \varepsilon_{max} \cdot \Theta \cdot \sqrt{\pi}\,. \tag{8}$$

[Die Halbwertsbreite ν' in (8) in $cm^{\div 1}$.]

Aus (4) und (8) ergibt sich

$$f_{io} = \frac{m \cdot c}{\pi \cdot e^2} \cdot \frac{10^8}{N \cdot K} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \nu' \cdot 1{,}0645 \tag{9}$$

wird ν' von $cm^{\div 1}$ in Wellenlängen übergeführt

$$\nu' = \frac{\lambda'}{\lambda_0^2} \cdot c$$

ergibt sich

$$f_{io} = \frac{m \cdot c^2}{\pi \cdot e^2} \cdot \frac{10^3}{N \cdot K} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \lambda' \cdot 1{,}0645\,. \tag{10}$$

Wenn wir, wie schon angegeben, als Vergleichbasis $\lambda = \infty$ ($\nu = 0$) wählen, interessiert in (3) vor allem $\frac{f_{io}}{\nu_{io}^2}$

$$\frac{f_{io}}{\nu_{io}^2} = \frac{m \cdot c^2}{\pi \cdot e^2} \cdot \frac{10^3}{N \cdot K} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \lambda' \cdot 1{,}0645\,.$$

In (3) eingeführt gibt

$$R_{\lambda=\infty} = \frac{n_{\lambda=\infty}^2 \div 1}{n_{\lambda=\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{10^3 \cdot 1{,}0645}{3 \cdot \pi \cdot K} \sum_i \varepsilon_{i\,max} \cdot \lambda_i'\,;\ \lambda_i' \text{ in cm}.$$

---

[1]) T. M. Lowry u. H. Hudson, Phil. Trans. (A) **232**, 117 (1933); H. Hudson, H. L. Wolfram u. T. M. Lowry, Soc. **1933**, 1179.

Für λ' in ÅE erhält man für 1 molare Lösungen ($K = 1$)

$$\underline{R_{\lambda=\infty}} = \frac{10^{\div 5} \cdot 1{,}0645}{3 \cdot \pi^2} \sum \varepsilon_{i\,\max} \cdot \lambda_i' = \underline{3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot \sum \varepsilon_{i\,\max} \cdot \lambda_i'}. \tag{11}$$

Wie aus (11) hervorgeht ist der Refraktionsbeitrag einer Absorptionsbande, wenn der Vergleich bei $\lambda = \infty$ durchgeführt wird, unabhängig von der Lage der Absorptionsbande, deren integrierter Stärke aber direkt proportional.

Die Wahl der Approximationskurve ist, wie früher gesagt, recht gleichgültig, es handelt sich nur darum, in einfachster Weise eine befriedigende Nachahmung der beobachteten Absorptionskurve zu erreichen. Diese Bedingung erfüllt Formel (6), die weiter zu einer sehr bequemen Form der Endgleichung (11) führt.

Größeres Gewicht kommt der Wahl der Dispersionsgleichung (1) zu. Die Form der Gleichung (1) ist deshalb gewählt worden, weil diese mit der theoretischen Gleichung (3) korrespondiert. Gleichung (1) ist schon oft mit befriedigenden Ergebnissen verwendet worden[1]).

Lowry und Mitarbeiter haben dagegen in neueren Untersuchungen Gleichungen der Form

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2 \div \lambda_0^2}, \tag{12}$$

$$n^2 = a + \frac{b \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div \lambda_0^2} \tag{13}$$

den Vorzug gegeben[2]).

Tatsächlich besitzt jede organische Verbindung eine ganze Reihe von Absorptionsbanden. Die Summe in (3) wird nur dann durch den Einzelbruch in (1) ersetzt werden können, wenn die Beobachtungen bei Wellenlängen vorgenommen werden, die den selektiven Absorptionsstellen, λ_{i_0}, weit entfernt liegen. Diese Voraussetzung ist überhaupt bei der Anwendung von Dispersionsgleichungen wie (1), (12) oder (13) ohne „Dämpfungsglied" selbstverständlich. Natürlich ist es

[1]) Vgl. H. Voellmy, a. a. O.; N. A. Sörensen u. B. Trumpy, Ph. Ch. (B) 28, 135 (1935).

[2]) Vgl. Anm. 7, S. 58.

möglich, auch in den Fällen, wo die Zweikonstantformel (1) versagt, noch eben mit einer Dreikonstantformel wie (12) oder (13) Übereinstimmung zu erreichen. Wenn man nach dem Brechungsvermögen oder der Molekularrefraktion bei $\lambda = \infty$ fragt, führen aber die Gleichungen zu recht verschiedenen Ergebnissen und nur die mit Hilfe der Formel (1) gewonnenen Resultate sind für theoretische Zwecke brauchbar, wie u. a. K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld (a. a. O., S. 513) schon hervorgehoben haben. Nach Stichproben, die ich vorgenommen habe, ist bei einigen der von Lowry untersuchten Fälle die Anwendung einer Dreikonstantformel sogar ganz überflüssig; hierauf werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Während die Refraktionsmessungen meistens auf 1 bis 2 Promille genau sind, die beobachteten Exaltationen deshalb um 2—5 Proc. genau bestimmt werden, ist es schwierig, in der Literatur Absorptionsmessungen aufzufinden, die $\varepsilon_{i,\,max}$ in Gleichung (11) mit einer entsprechenden Genauigkeit festsetzen. Meistens finden sich in der Literatur Abbildungen des Absorptionsverlaufes in logarithmischem Maßstab. Es ist gar nicht selten, unter verschiedenen Messungen, die Anspruch auf Genauigkeit erheben, an einem und demselben Körper in $\log \varepsilon$ Differenzen von 0,1 oder mehr aufzufinden. Solche Werte geben dann Schwankungen bis 25 Proc. in $R_{\lambda = \infty}$.

Die Absorptionsmessungen sind auf der anderen Seite in sehr verdünnter Lösung in indifferentem Lösungsmittel (Hexan) bestimmt worden. Die hohe Verdünnung folgt aus der Stärke der Absorptionsbanden in Verbindung mit den gebräuchlichsten Schichtdicken.

Die Wahl des Hexans als Normallösungsmittel geht bekanntlich auf V. Henri zurück[1]), der diesem Lösungsmittel, trotz dessen im allgemeinen schlechten Lösungseigenschaften, deshalb den Vorzug gab, weil darin das Lösungsspektrum dem Dampfspektrum am ähnlichsten gefunden wurde.

Die sehr genauen Messungen der Molrefraktion sind dagegen ganz überwiegend an unverdünnten Flüssigkeiten

[1]) C. r. **182**, 1612 (1926); G. Scheibe, B. **58**, 592 (1925).

oder recht konzentrierten Lösungen in Chinolin ausgeführt worden.

Die flüssige Phase einer Substanz darf aber keineswegs als ideales Lösungsmittel angesehen werden, die Wahl des Chinolins bei nichtschmelzbaren oder zu hoch schmelzenden Substanzen stützt sich zwar auf ein schönes empirisches Beobachtungsmaterial[1]), vom theoretischen Standpunkt wäre aber ein Vergleich mit Dampfrefraktionen sowie mit der Refraktion von Hexanlösungen sehr zu wünschen. Die weitgehenden Regelmäßigkeiten, die auf empirischer Grundlage unter den angewandten Versuchsbedingungen bei der Molrefraktion aufgefunden worden sind, müssen deshalb als sehr beachtenswert bezeichnet werden.

Die quantitativen Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion, wie sie oben entwickelt worden sind, waren schon lange bekannt. Nur selten ist aber davon Gebrauch gemacht worden, für die oben gestellte Problemstellung meines Wissens gar nicht. G. Bruhat und M. Pauthenier[2]) haben die Theorie an der schwachen Ultraviolettabsorptionsbande des Schwefelkohlenstoffs und der davon verursachten schwachen Brechungsanomalie geprüft und vollständige Übereinstimmung gefunden. C. B. Allsopp und H. F. Willis dagegen [[3]), Part VIII] schließen aus Refraktionsmessungen im Ultraviolett für Acetoin, daß Formel (3) und (4) keine allgemeine Gültigkeit zukomme. „The partial refractions of the absorption bands of organic molecules are therefore not necessarily proportional to the f-values." Träfe diese Schlußfolgerung der englischen Forscher zu, so hätte vorliegende Untersuchung gar keinen Sinn. Der Ausfall der unten angeführten Rechenbeispiele wird diese Frage beantworten.

Beispiele.

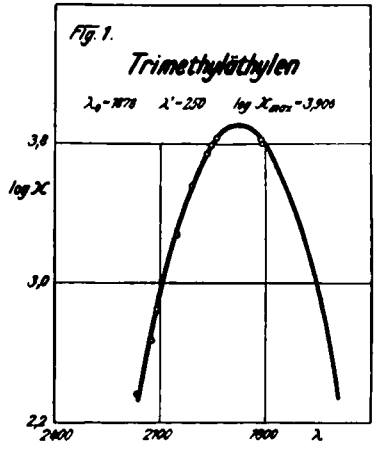
Die Problemstellung dieser Arbeit wird aus einem einfachen Beispiel klar hervortreten. Die einfachste ungesättigte Verbindung stellt das Äthylen dar. Nach Angaben von

[1]) A. **430**, 161 (1923); K. v. Auwers, B. **61**, 1032 (1928); vgl. auch K. v. Auwers, Ph. Ch. (A) **178**, 315 (1936/37).

[2]) Journ. de Physique Rad [6] **6**, 36 (1925); A. ch. **6**, 440 (1926).

[3]) Vgl. Anm. 7, S. 58.

K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula u. K. H. Kreuchen[1]) ist das Äthylen bis 1860 ÅE ohne selektive Absorption. Über die Dispersion von Äthylen in Lösung liegen meines Wissens keine Angaben vor. Ich habe daher ein Homologes des Äthylens, das Trimethyläthylen gewählt. Arends[2]) hat die erste starke Absorptionsbande bei 1878 ÅE quantitativ gemessen. Fig. 1 gibt die von Arends beobachteten und mit Hilfe der Gleichung (6) berechneten Werte.



Aus den Konstanten dieser Gleichung (6) $\lambda_0 = 1878$ ÅE, $\log \varkappa_{max} = 3{,}906$ und $\lambda' = 250$ ÅE, ergibt sich

$$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = 3{,}5948 \cdot 250 \cdot 8053{,}8 \cdot 10^{\div 7} \cdot 2{,}3026 = \mathbf{1{,}667}.$$

Die molare Exaltation des Trimethyläthylens bei $\lambda = \infty$ muß aber gleich der bekannten Exaltation einer Doppelbindung sein, wenn diese auf $\lambda = \infty$ extrapoliert ist. In Tab. 1 ist diese Extrapolation auf Grundlage der von Eisenlohr[3]) berechneten Inkremente der Doppelbindung durchgeführt.

[1]) K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smahula u. K. H. Kreuchen, Ph. Ch. (B) **29**, 364 (1935).

[2]) Zitiert nach H. Ley u. H. Wingchen, B. **67**, 511 (1934).

[3]) Vgl. Anm. 3, S. 58.

Tabelle 1.

λ	Γ gef. nach Eisenlohr	Γ ber. nach (1)
6562,8 ÅE	1,6857	1,6899
5892,9 „	1,7329	1,7257
4861,3 „	1,8235	1,8190
4340,5 „	1,8934	1,9009

$$\Gamma = \frac{1{,}5556 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1850^2}$$

Die Extrapolation der Eisenlohrschen Werte gibt in guter Übereinstimmung den Wert 1,5556. Die Übereinstimmung ist kaum besser zu erwarten, wenn $\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus der U.V.-Absorption einer einzigen Verbindung mit dem Durchschnittswert für Γ aus 26 ungesättigter Verbindungen verglichen wird. Die fast quantitative Übereinstimmung besagt, daß die ganze Exaltation der Äthylenbindung auf die eine starke Bande an der Grenze des Quarz-U.V. zurückzuführen ist.

Die Theorie verlangt dann natürlich, daß λ_0 in Gleichung (1) mit dem beobachteten Maximum der Bande übereinstimmt. Der Unterschied zwischen den beobachteten 1878 ÅE und den berechneten 1850 ÅE übersteigt nicht den Versuchsfehler, wenn man bedenkt, daß es sich nicht um einen Vergleich an einem und demselben Körper in demselben Lösungsmittel handelt, daß vielmehr die Messung des Trimethyläthylens in Hexanlösung mit dem spektrochemischen Durchschnittswert einiger Olefine und von deren Derivaten in homogenem Zustand verglichen wird.

Nachdem die ganze Exaltation der Äthylene in der U.V.-Absorptionsbande erfaßt ist, fragt es sich: Sind die Lage und Stärke der Absorptionsbanden der Einfachbindungen der Äthylene im Schumann-U.V. dieselben wie bei den gesättigten Verbindungen. Die Frage kann aus der quantitativen Übereinstimmung eines Einzelfalles nicht unbedingt bejaht werden. Es besteht die Möglichkeit, daß die Lage wie die Stärke der Eigenfrequenzen der Einfachbindungen in solcher Weise verändert wurden, daß ihre Summe nach (11) praktisch unverändert blieb.

Diese Frage läßt sich aber experimentell beantworten. Von J. F. Eijkman[1]) liegen Dispersionsmessungen an Trimethyläthylen vor. Wird von den beobachteten Molrefraktionen der Beitrag der U.V.-Absorptionsbande abgezogen, gibt der Rest nach Gleichung (1) berechnet Auskunft über die Schwerpunktslage (λ_0) und die Stärke ($R_{\lambda=\infty,\,\text{beob.}}$) der Schumann-Banden. Tab. 2 gibt das Zahlenmaterial Eijkmans mit den notwendigen Berechnungen wieder:

Tabelle 2.

λ	R beob. Eijkman	ΔR aus der U.V.-Absorption	Rest beob.	Rest ber.
6562,8 ÅE	24,784	1,815	22,969	22,969
4861,3 „	25,288	1,959	23,329	23,329
4340,5 „	25,590	2,051	23,539	23,538

$$R_{\text{Rest}} = \frac{22{,}545 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 891{,}4^2}\,.$$

Die Restzahlen lassen sich außerordentlich schön durch eine Gleichung der Form (1) darstellen und das berechnete $\lambda_0 = 891{,}4$ ÅE liegt dicht an dem gesättigter Kohlenwasserstoffe $\lambda_0 = 885$—890 ÅE (vgl. später). Daß die Stärke der Schumann-Banden auch normal ist, kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Zählerkonstante in (1) mit dem aus den Atomrefraktionen für $\lambda = \infty$ berechneten Wert für Trimethyläthylen $= C_5H_{10}$ (ohne $\overline{=}$) übereinstimmt

$$C_5H_{10} = 5 \cdot 2{,}3630 + 10 \cdot 1{,}0754 = 22{,}569.$$

Die Übereinstimmung darf als vorzüglich bezeichnet werden.

Die Messungen am Trimethyläthylen dürften damit ziemlich erschöpft sein. Doch kann es nützlich sein, sich klar zu machen, was „bindungschemisch gesehen" der berechnete Wert 22,569 für C_5H_{10} enthält. Bekanntlich lassen sich Atomrefraktionen in sogenannte Bindungsrefraktionen umrechnen[2]).

[1]) J. F. Eijkman, Chemisch Weekblad **3**, 653; C. **1907**, II, 1210.

[2]) K. Fajans u. C. A. Knorr, B. **59**, 256 (1926); Walter Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. 2. Bd., Leipzig 1935, S. 85—89.

Das einfache Äthylen ist z. B.:

In Atomrefraktionen	In Bindungsrefraktionen
$2 \cdot C$	$4 \cdot (C - H)$
$4 \cdot H$	$1 \cdot (C = C$
$1 \cdot \overline{\vert}$	

Hier hat $\overline{\vert}$ nach dem Voranstehenden eine klare physikalische Bedeutung: den Refraktionsbeitrag der U.V.-Bande. Der Bindungsrefraktion, (C = C), kommt dagegen keine direkte physikalische Bedeutung zu.

Nach den bekannten Transformationen ist aber weiter

$$(C = C) = C + \overline{\vert}$$

und

$$C = 2(C - C)$$

d. h.

$$(C = C) = 2(C - C) + \overline{\vert},$$

wo $\overline{\vert}$ wieder denselben physikalischen Inhalt besitzt.

Das heißt: *Die Doppelbindung läßt sich in zwei bezüglich der Dispersion* (λ_0 *und* $\varepsilon_{max.}$) *normale Einfachbindungen und den U.V.-Beitrag zerlegen.* Wegen der etwas formalen Natur der Entwicklung von Atom- und Bindungsrefraktionen (Hückel), sowie der bei Trimethyläthylen unvermeidlichen „Verdünnung" der Doppelbindung mit normal dispergierenden CH_3-Gruppen bedarf dies Ergebnis der Überprüfung an einfacheren Äthylenen, vor allem am Äthylen selbst.

Der Rest der vorliegenden Untersuchung ist eigentlich nur eine Erweiterung der Ergebnisse am Trimethyläthylen, erstens um sicherzustellen, daß das Ergebnis der oben durchgeführten Berechnungen kein Zufall ist, zweitens um Einblick in das Wesen der konjugierten Systeme zu gewinnen.

Das Ergebnis dieser quantitativen Berechnung ist gegenüber den neuen wellenmechanischen Vorstellungen[1]) über die Natur der Doppelbindung etwas unerwartet. Aus qualitativen Betrachtungen wurde allgemein angenommen, daß sowohl der s,s- wie vor allem der p,p-Bindung in der Doppelbindung andere (und insbesondere niedrigere) Anregungsenergie zukommt als der Einfachbindung.

[1]) Erich Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

Wir werden uns zuerst mit der Frage beschäftigen, ob andere Inkremente ebenfalls mit dem Refraktionsbeitrage der U.V.-Absorptionsbanden identifiziert werden können. Die Tabellen 3—6 geben erst die Extrapolation der Atomrefraktionen auf $\lambda = \infty$ an. Zuerst wurde aus der Eisenlohrschen Summe für 503 Homologdifferenzen CH_2 die Schwerpunktslage für CH_2 berechnet. Aus den vier Beobachtungen Eisenlohrs ergeben sich die zwei Werte 880,67 und 889,67 ÅE; im Mittel $\lambda_0 = 885{,}2$ ÅE ($\lambda_0^2 = 0{,}783579 \cdot 10^6$). Dieser Wert wurde für die Atomrefraktionen für C und H benutzt.

Tabelle 3.

Extrapolation der Atomrefraktion des Kohlenstoffs auf $\lambda = \infty$

λ	Atomrefraktion des Kohlenstoffs	
	beob. (Eisenlohr)	ber. nach (1)
6562,8 ÅE	2,4129	2,4068
5892,9 „	2,4180	2,4176
4861,3 „	2,4375	2,4440
4340,5 „	2,4655	2,4655

$$C_\lambda = \frac{2{,}3630 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 885{,}2^2} .$$

Tabelle 4.

Extrapolation der Atomrefraktion des Wasserstoffs auf $\lambda = \infty$

λ	Atomrefraktion des Wasserstoffs	
	beob. (Eisenlohr)	ber. nach (1)
6562,8 ÅE	1,0924	1,0953
5892,9 „	1,0999	1,1002
4861,3 „	1,1153	1,1123
4340,5 „	1,1224	1,1221

$$H_\lambda = \frac{1{,}0745 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 885{,}2^2} .$$

Tabelle 5.

Extrapolation der Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs auf $\lambda = \infty$

λ	Atomrefraktion des Hydroxylsauerstoffs	
	beob. (Eisenlohr)	ber. nach (1)
6562,8	1,5220	1,5219
5892,9	1,5246	1,5251
4861,3	1,5313	1,5328
4340,5	1,5409	1,5391

$$—O—(H)_\lambda = \frac{1{,}5088 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 608{,}9^2} .$$

Tabelle 6.

Extrapolation der Atomrefraktion des Äthersauerstoffs auf $\lambda = \infty$.

λ	Atomrefraktion des Äthersauerstoffs	
	beob. (Eisenlohr)	ber. nach (1)
6562,8	1,6394	1,6397
5892,9	1,6427	1,6432
4861,3	1,6485	1,6517
4340,5	1,6622	1,6585

$$(R) - O - (R)_\lambda = \frac{1{,}6254 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 613^2}.$$

Der Unterschied zwischen 608,9 und 613 ÅE für Hydroxyl und Äthersauerstoff übersteigt nicht den Versuchsfehler. Die Atomrefraktionen des zweibindigen Sauerstoffs besitzen identische Dispersionen. Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Äther zeigen erst in Schumann-Ultraviolett selektive Absorption. Anders liegen die Verhältnisse bei der Carbonylgruppe und der Dreifachbindung. Die Eisenlohrschen Inkremente der Dreifachbindung sind von K. v. Auwers neu berechnet worden[1]). Eine Zerlegung des Beobachtungsmaterials in Mono- und Di-alkylacetylene zeigte sich dabei notwendig. Die Dispersionswerte entsprechen λ_0 der Dreifachbindung um etwa 1800 ÅE; entsprechende Absorptionsmessungen über Acetylene liegen aber nicht vor.

Anders mit der Carbonylgruppe. V. Henri und J. Bielecki[2]) wiesen als erste die schwache Carbonylbande bei $\sim$ 2800 ÅE nach. H. Ley und B. Arends[3]) gelang es bei Aceton eine zweite Bande bei 1863,6 ÅE durchzumessen. Welchen Beitrag liefern diese Banden zur Exaltation des Carbonylsauerstoffs über den zweibindigen Sauerstoff?

Tabelle 7.

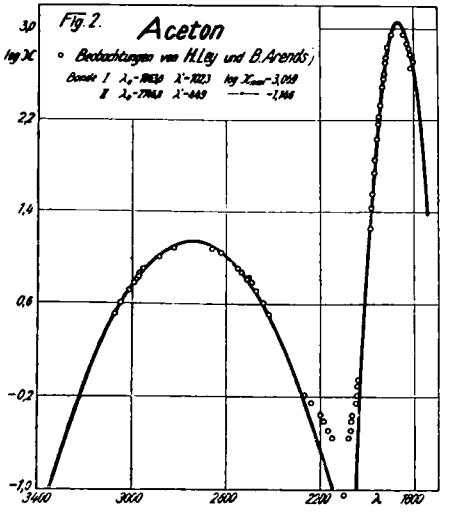
Extrapolation der Atomrefraktion des Carbonylsauerstoffs auf $\lambda = \infty$.

λ	Atomrefraktion des Carbonylsauerstoffs	
	beob. (Eisenlohr)	ber. nach (1)
6562,8	2,1894	2,1927
5892,9	2,2110	2,2071
4861,3	2,2470	2,2429
4340,5	2,2673	2,2722

$$= O_\lambda = \frac{2{,}1346 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1068^2}.$$

[1]) B. **68**, 1635 (1935). [2]) C. r. **155**, 456 (1912).
[3]) Ph. Ch. (B) **12**, 132 (1931).

Fig. 2 gibt die von Ley und Arends beobachtete und nach (6) berechnete Absorptionskurve des Acetons wieder.



Aus den Konstanten der berechneten Absorptionsbanden ergibt sich nach (11)

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7}\,(102{,}3 \cdot 1172{,}2 + 449 \cdot 14) \cdot 2{,}3026$$
$$= 0{,}0993 + 0{,}0052 = 0{,}1045\,.$$

Verglichen mit den Differenzen

$$(\text{Carbonylsauerstoff} \div \text{Hydroxylsauerstoff})_{\lambda=\infty} = 2{,}1346 \div 1{,}5088 = 0{,}6258,$$

$$(\text{Carbonylsauerstoff} \div \text{Äthersauerstoff})_{\lambda=\infty} = 2{,}1346 \div 1{,}6254 = 0{,}5092$$

machen die Refraktionsbeiträge der U.V.-Banden nur 20 Proc. aus.

Sehr gering ist der Beitrag der Bande bei 2800 ÅE. Es darf beinahe als ein unglücklicher Umstand bezeichnet werden, daß eben diese schwache Carbonylbande und die Änderungen, die sie durch Nachbarsubstituenten und Lösungsmittel erleiden, zu Vergleichen mit Molrefraktion und Reaktionsgeschwindigkeit zuerst herangezogen wurden[1]).

[1]) K. L. Wolf, Ph. Ch. (B) **2**, 39 (1929); K. L. Wolf u. W. Herold, Ebenda **5**, 124 (1929); W. Herold u. K. L. Wolf, Ebenda **12**, 194 (1931); H. L. Donle u. G. Volkert, Ph. Ch. (B) **8**, 60 (1930); P. Ramart-Lucas, Bl. [4] **51**, 3 (1931); P. Ramart-Lucas u. R. Cornubert Ebenda [4] **53**, 744 (1932); P. Ramart-Lucas u. Bruzau, C. r. **192**, 427 (1931); Bruzau, A. ch. [11] **1**, 257 (1934); R. Cornubert, C. r. **171**, 919 (1920).

Die Untersuchungen zeigten, daß z. B. Anhäufung von Alkylen um die Carbonylgruppe das Maximum der 2800 Bande erhöhte und nach etwas längeren Wellen verschob; was an sich nach Gleichung (11) eine Erhöhung des Refraktionsbeitrages *dieser* Bande bedeutet. Demgegenüber wurde eine Erniedrigung der Molrefraktion festgestellt, die auf gleichzeitig stattfindende entgegengesetzte Änderungen der stärkeren und kürzerwelligen Carbonylbanden zurückgehen muß. Wenn z. B. W. Hückel zusammenfassend bemerkt (a. a. O. S. 103): „Die Schwierigkeit, mit Hilfe von Absorptionsmessungen Beziehungen zwischen Molrefraktion und Eigenfrequenzen aufzudecken, tritt hier deutlich hervor" liegt die Ursache nur darin, daß der Refraktionsbeitrag der langwelligsten Carbonylbande nicht quantitativ abgeschätzt wurde. die Schwierigkeit ist nur eine scheinbare.

Die Dispersion der Carbonyl-Exaltationen entspricht außer den im U.V. beobachteten noch weiteren Banden im kurzwelligen Schumann-Gebiet. Das weitere Studium der Carbonyl-Exaltation dürfte sich lohnen; denn die wichtige Aufgabe steht noch zu lösen: Ist diese Exaltation eine Sauerstoff- oder eine Kohlenstoff-exaltation oder eine gleichzeitige Exaltation beider Atome? K. v. Auwers[1]) hat schon längst im Anschluß an spektrochemische Studien über Aminoxyde und Azoxyverbindungen auf diese Probleme aufmerksam gemacht und hervorgehoben, daß wegen der formalen Natur der Atomrefraktionen eine Beantwortung dieser Frage ausschließlich mit Hilfe spektrochemischer Messungen nicht durchzuführen ist.

Die Tatsache, daß die U.V.-Banden der Carbonylgruppe nur einem geringen Anteil der Carbonyl-Exaltation entsprechen, bewirkt weitere Schwierigkeiten, wenn Carbonyl in konjugierte Systeme eingeht. Bei der Berechnung der $\Delta R_{\lambda=\infty}$ habe ich deshalb immer I. mit Carbonylsauerstoff und II. mit Hydroxylsauerstoff gerechnet und beide Werte zum Vergleich angeführt.

Konjugierte Systeme.

Bei den konjugierten Doppelbindungs-Systemen treten bekanntlich langwellige Absorptionsbanden auf. K. W. Hausser und R. Kuhn[2]) haben durch ausgedehnte Studien klar nachgewiesen, daß die Lage und Stärke der Polyen-

[1]) B. **61**, 1041 (1928).

[2]) Lichtabsorption und Doppelbindung I—VI; I. Dieselben mit A. Smakula u. K. H. Kreuchen, Ph. Ch. (B) **29**, 364 (1935); II. Dieselben mit A. Smakula u. M. Hoffer, Ebenda 371; III. Dieselben mit A. Smakula u. A. Deutsch, Ebenda 378; IV. Dieselben mit A. Smakula, Ebenda 384; V. Dieselben mit G. Seitz, Ebenda 391; VI. Dieselben mit E. Kuhn, Ebenda 417.

banden hauptsächlich von der Gesamtlänge des konjugierten Systems bestimmt werden. Die Lage der Absorptionsmaxima wächst gesetzmäßig mit der Länge des konjugierten Systems, die genaue Lage der Banden ist außerdem von den Endgruppen des Systems abhängig. Die im Sichtbaren und im U.V. absorbierte Lichtmenge ist weiter der Länge der Kette proportional. Es folgt, daß diese Banden einer Anregung von einem sich über eine Reihe von Kohlenstoffatomen erstreckenden Elektronensystem entsprechen. Schon Eijkman und Brühl wiesen weiter die Exaltationen nach, die konjugierte Systeme in der Molekularrefraktion hervorrufen. Diese Regel dürfte überhaupt die wichtigste und meist verwendete der spektrochemischen Regeln sein.

Von der quantitativen Seite her waren diese beiden physikalischen Eigenschaften der konjugierten Systeme bisher nicht miteinander verknüpft. Eine Frage ist in erster Linie zu lösen: Setzen sich die Exaltationen der konjugierten Systeme aus Inkrementen der teilnehmenden Doppelbindungen + einem Beitrag ihrer gegenseitigen Konjugation zusammen oder entspricht der nach Rot rückenden Bandengruppe des konjugierten Systems schon die ganze Exaltation? Mit anderen Worten: Besteht in einem konjugierten System noch die Individualität der Einzeldoppelbindungen mit ihren charakteristischen Eigenfrequenzen (λ_0) und Übergangswahrscheinlichkeiten (f_{io})?

Aliphatische Polyene.

1. *Isopren*: Absorptionsmessungen in Hexan liegen von A. Smakula[1]) vor. Fig. 3 zeigt das beobachtete und berechnete Spektrum.

Nach Gleichung (11) ergibt sich aus den Konstanten der berechneten Absorptionskurve

$$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = 3{,}5948 \cdot 10^{+7} \cdot 55233 \cdot 221 = 4{,}388\,.$$

Molrefraktionsmessungen entnehmen wir der Arbeit von K. v. Auwers und H. Westermann[2]). Tab. 8 enthält die notwendigen Berechnungen.

---

[1]) Z. Ang. **47**, 658 (1934).
[2]) B. **54**, 2997 (1921).

Tabelle 8.

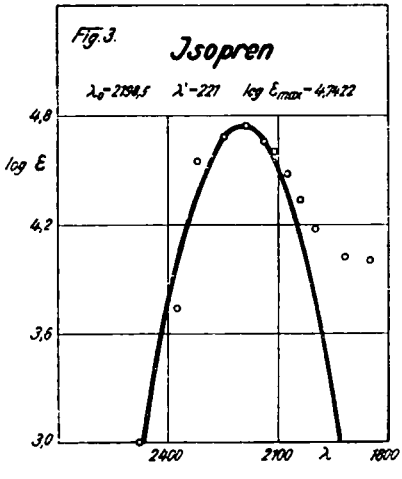
Wellenlänge	Molrefraktion		Differenz
	beob. A. u. W.	ber. nach (1)	
6562,8	25,182	25,174	÷ 0,008
5892,9	25,396	25,407	+ 0,011
4861,3	25,979	25,991	+ 0,012
4340,5	26,489	26,475	÷ 0,014

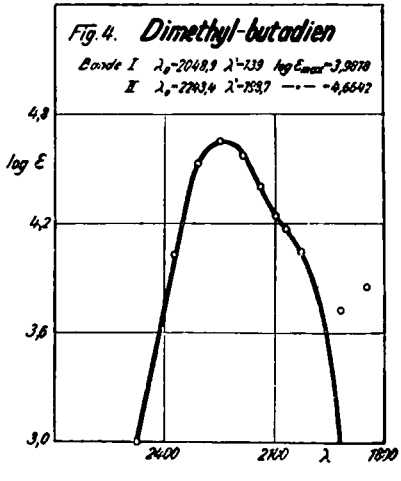
$$R = \frac{24{,}2475 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1259^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}\ C_5H_8} = 5 \cdot 2{,}3630 + 8 \cdot 1{,}0754 = 20{,}4182.$$

$$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = 24{,}2475 \div 20{,}4182 = \mathbf{3{,}829}.$$

2. *2,3-Dimethylbutadien*: Absorption wie oben von A. Smakula. Fig. 4 gibt das beobachtete und berechnete Spektrum wieder.





Nach Gleichung (11) erhält man für das berechnete Spektrum:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7}\ (46153 \cdot 198{,}7 + 9589{,}5 \cdot 139)$$

$$= 3{,}297 + 0{,}479 = \mathbf{3{,}776}.$$

Die Molrefraktion entnehmen wir wieder der Abhandlung von v. Auwers und Westermann, Tab. 9.

Tabelle 9.

Wellenlänge	Molrefraktion		Differenz
	beob. A. u. W.	ber. nach (1)	
6562,8	29,473	29,466	÷ 0,007
5892,9	29,707	29,717	+ 0,010
4861,3	30,329	30,344	+ 0,015
4340,5	30,883	30,863	÷ 0,020

$$R = \frac{28{,}464 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1210{,}2^2}.$$

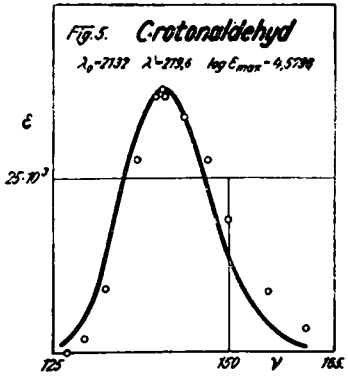
$R_{\lambda = \infty,\ \text{ber.}}\ C_6H_{10} = 6 \times 2{,}3630 + 10 \times 1{,}0754 = 24{,}932.$

$\underline{\Delta R_{\lambda = \infty}} = 28{,}464 \div 24{,}932 = 3{,}532.$

3. *Crotonaldehyd.* Die II. Abhandlung über Lichtabsorption und Doppelbindung von Hausser-Kuhn umfaßt die aliphatischen Polyenaldehyde und Polyencarbonsäuren.

$$CH_3 \cdot (CH{=}CH)_n - C\overset{O}{\underset{H}{<}} \qquad CH_3 \cdot (CH{=}CH)_n \cdot COOH$$

n = 1, 2, 3 und 4.



Für meine Berechnungen habe ich die Messungen in Hexanlösung gewählt. Fig. 5 gibt die beobachtete und berechnete Absorption des Crotonaldehyds.

Aus dem berechneten Spektrum ergibt sich nach Gleichung (11)

$$\underline{\Delta R_{\lambda = \infty}} = 3{,}5948 \cdot 10^7 \times 38000 \times 219{,}6 = 3{,}000.$$

Refraktionsmessungen liegen von K. v. Auwers und F. Eisenlohr[1]) für 15,2, 17,3 und 23,1° vor. Dazu kommen genaue Messungen von Enklaar[2]) bei 20,5°. Das gesamte Material geht aus Tab. 10 hervor ($\lambda_0 = 1222$ ÅE).

Tabelle 10.

Wellenlänge	Auwers und Eisenlohr						Enklaar	
	15,2°		17,3°		23,1°		20,5°	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
6562,8	21,263	21,266	21,317	21,325	21,349	21,352	21,428	21,431
5892,9	21,448	21,444	21,503	21,489	21,535	21,531	21,615	21,615
4861,3	21,911	21,901	21,966	21,961	21,999	21,991	22,080	22,076
4340,5	22,293	22,304	22,349	22,359	22,383	22,393	—	—

	15,2°	17,3°	$23,1_0$	20,5°
$R_{\lambda=\infty,\ \text{beob.}}$ =	20,526	20,578	20,609	20,685

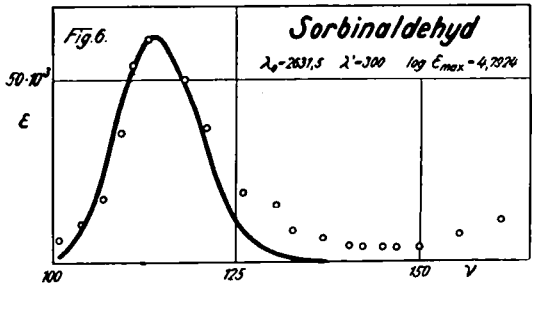
$R_{\lambda=\infty.\ \text{ber.}}$ C_4H_6O I. $4 \cdot 2{,}3630 + 6 \cdot 1{,}0754 + 2{,}1346 = 18{,}039$,

II. $4 \cdot 2{,}3630 + 6 \cdot 1{,}0754 + 1{,}5088 = 17{,}413$.

$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}}$ I. $20{,}599 \div 18{,}039 = \mathbf{2{,}560}$,

$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}}$ II. $20{,}599 \div 17{,}613 = \mathbf{2{,}986}$.

4. *Sorbinaldehyd.* Fig. 6 gibt die von Hausser-Kuhn gemessene Absorptionskurve nebst der berechneten.



Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot 62000 \cdot 300 = 6{,}686.$$

[1]) J. pr. **82**, 116 (1910); **84**, 13 (1911).

[2]) B. **49**, 211 (1916).

Für Sorbinaldehyd liegen keine Dispersionsmessungen vor, nur eine Angabe über M_D findet sich bei R. Kuhn und M. Hoffer[1]). $M_D = 33{,}026$.

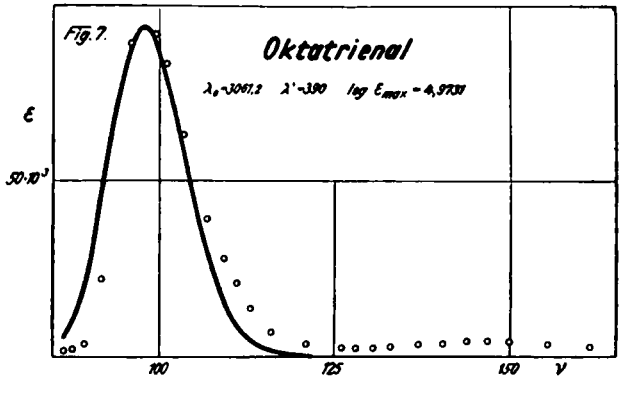
D. h. I. $\underline{\Delta R_{\lambda = D}} = 33{,}026 \div 25{,}519 = 7{,}507$,

II. $\underline{\Delta R_{\lambda = D}} = 33{,}026 \div 24{,}833 = 8{,}193$.

Der Ultraviolettabsorptionsbeitrag bei $\lambda = \infty$ erhöht sich bei D-Licht auf:

$$\Delta R_{\lambda = D} = \frac{6{,}686 \cdot 34{,}72627}{34{,}72627 \div 6{,}92479} = 8{,}351 .$$

5. *Oktatrienal*: Fig. 7 fußt gleichfalls auf Messungen von Kuhn-Hausser, berechnete Kurven wie sonst nach Gleichung (6).



Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\underline{\Delta R_{\lambda = \infty}} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot 94000 \cdot 390 = 13{,}179 .$$

Refraktionsmessungen sind nicht veröffentlicht. An einem nach R. Kuhn und Ch. Grundmann[2]) dargestellten Präparat erhielt ich sofort nach der Vakuumsublimation (0,1 mm, 50° Bad).

$$d_4^{60} = 0{,}88914; \quad n_{6678,1}^{60} = 1{,}60130; \quad n_{5875,7}^{60} = 1{,}62156,$$

$$n_{5015,6}^{60} = 1{,}66279; \quad n_{4921,9}^{60} = 1{,}66979; \quad n_{4718,1}^{60} = 1{,}68742 .$$

Beobachtete und berechnete Dispersionswerte gehen aus Tab. 11 hervor.

[1]) B. **64**, 1977 (1931).
[2]) B. **70**, 1325 (1937).

Tabelle 11.

Wellenlänge	Molrefraktion		Differenz
	beob.	ber.	
6678,1 ÅE	47,054	47,017	÷ 0,037
5875,7 „	48,327	48,409	+ 0,082
5015,6 „	50,855	50,892	+ 0,037
4921,9 „	51,276	51,265	÷ 0,011
4713,1 „	52,327	52,200	÷ 0,127

$$R = \frac{42{,}80 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 2000^2}.$$

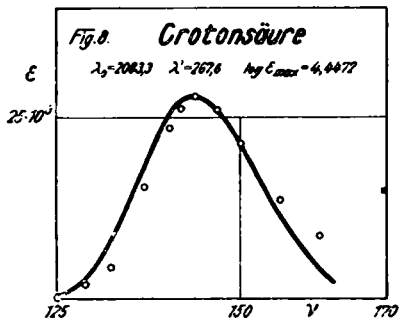
I. $R_{\lambda = \infty,\ \text{ber.}}\ C_8H_{10}O = 31{,}79$ II. $R_{\lambda = \infty,\ \text{ber.}}\ C_8H_{10}O = 31{,}17$

I. $\underline{\Delta R_{\lambda = \infty}} = 42{,}80 \div 31{,}79 = \mathbf{11{,}01}$,

II. $\underline{\Delta R_{\lambda = \infty}} = 42{,}80 \div 31{,}17 = \mathbf{11{,}63}$.

Für die sorgfältige Darstellung einiger Präparate von Oktatrienal habe ich Herrn stud. chem. Hugo Holtermann zu danken.

6. *trans-Crotonsäure.* Fig. 8 gibt die beobachtete[1]) und berechnete Absorptionskurve für Hexanlösung wieder.



Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\underline{\Delta R_{\lambda = \infty}} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot 28000 \cdot 267{,}6 = \mathbf{2{,}694}.$$

Über die Dispersion der *trans*-Crotonsäure liegen Messungen von J. F. Eijkman vor, die auch v. Auwers verwendet hat[2]). Aus diesen Dispersionswerten ergeben sich unwahrscheinliche Werte von λ_0. Eigene Messungen stimmen einigermaßen in R_∞, weniger gut in der Dispersion, mit den früheren Messungen.

[1]) Vgl. Anm. 2. S. 72.

[2]) A. **432**, 87 (1923).

$T = 77°$, $d_4^{17} = 0{,}9604$, $n_{6678,1}^{17} = 1{,}42035$, $n_D^{17} = 1{,}42485$, $n_{5015,6}^{17} = 1{,}43246$, $n_{4713,1}^{17} = 1{,}43398$.

λ	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6678,1	22,69	22,70
5892,9	22,90	22,89
5015,6	23,26	23,22
4713,1	23,33	23,37

$$R = \frac{22{,}075 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1111^2}.$$

I. $R_{\lambda=\infty,\,\text{ber.}}\ C_4H_6O_2 = 19{,}55$, II. $R_{\lambda=\infty,\,\text{ber.}}\ C_4H_6O_2 = 18{,}92$.

I. $\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = 22{,}075 \div 19{,}55 = \mathbf{2{,}52}$,

II. $\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = 22{,}075 \div 18{,}92 = \mathbf{3{,}15}$.

Die aliphatischen *Polyencarbonsäuren* mit höherem Molekulargewicht sind hochschmelzend und schwer löslich, d. h. ungeeignet für gewöhnliche spektrochemische Messungen. Es ist deshalb von Interesse, die Exaltation der *trans*-Crotonsäurester mit denen der freien Säure zu vergleichen, um die Brauchbarkeit der Ester für die Homologen festzustellen. E. Schånberg[1]) verdanken wir genaue Messungen über eine Reihe Crotonsäureester. Tab. 12 gibt Beobachtungen und Berechnungen über Crontonsäureester von normalen Alkoholen wieder.

Tabelle 12.

Wellenlänge	Crotonsäure-							
	-methylester		-äthylester		-n-propylester		-n-butylester	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
6562,8	26,888	26,880	31,576	31,561	36,198	36,198	40,794	40,801
5892,9	27,048	27,058	31,758	31,764	36,418	36,418	41,046	41,038
4861,3	27,495	27,499	32,268	32,267	36,955	36,963	41,619	41,624
4340,5	27,866	27,860	32,670	32,678	37,418	37,408	42,108	42,102

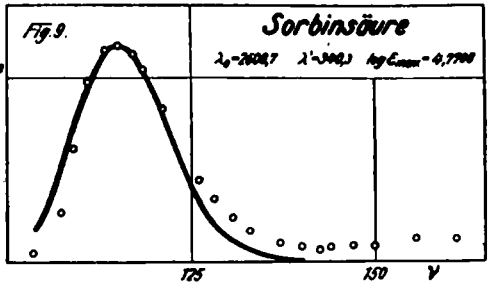
$$R_\lambda = \frac{26{,}164 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1071^2} = \frac{30{,}744 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1056^2} = \frac{35{,}310 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1028^2} = \frac{39{,}843 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1005{,}5^2}$$

[1]) Ph. Ch. A **175**, 342 (1936).

$R_{\lambda=\infty,\,\text{ber.}}$	I. 24,178	28,692	33,206	37,720,
	II. 23,436	27,950	32,463	36,977.
$\Delta R_{\lambda=\infty}$	I. 1,986	2,052	2,104	2,123,
	II. 2,728	2,794	2,847	2,866.

Die $\Delta R_{\lambda=\infty}$-Werte für die Ester bei 20° sind etwas kleiner als die der freien Säure bei 77°. Die Übereinstimmung ist nur anscheinend besser als die Angaben der Literatur. Der Grund liegt erstens darin, daß nach dem Vorschlag von v. Auwers-Eisenlohr allgemein $E\Sigma$ statt EM benutzt wird, zweitens in dem Einfluß der Alkylgruppe auf die Dispersion. Dieser Einfluß geht sehr schön aus den Messungen Schånbergs hervor. Mit Anwachsen des Alkyls sinkt λ_0.

7. *Sorbinsäure*: Fig 9 gibt die Messungen von Hausser-Kuhn nebst dem berechneten Spektrum wieder.



Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{+7} \cdot 59000 \cdot 340{,}3 = 7{,}218.$$

K. v. Auwers[1]) hat die Dispersion des Sorbinsäureäthylesters gemessen. Tab. 13 gibt die notwendigen Berechnungen wieder.

Tabelle 13.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	Beob.	Ber.
6562,8	43,177, 43,203	43,190
5875,7	43,643, 43,693, 43,673, 43,723	43,693
4861,3	44,841, 44,881	44,909
4340,5	46,060	45,940

$$R_\lambda = \frac{41{,}269 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1384^2}.$$

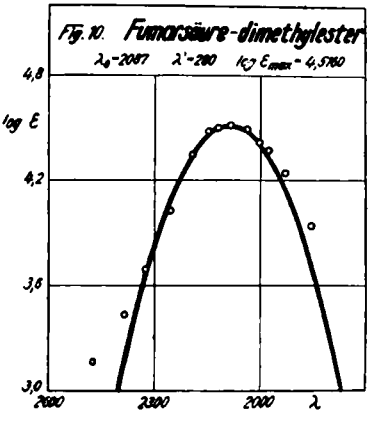
$$R_{\lambda=\infty,\,\text{ber.}}\,C_8H_{12}O_2 \begin{cases} \text{I.} & 35{,}5688, \\ \text{II.} & 34{,}8264. \end{cases}$$

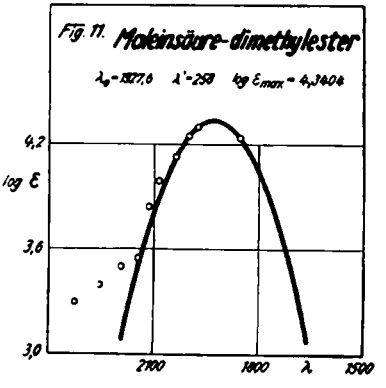
$$\Delta R_{\lambda=\infty} \begin{cases} \text{I.} & 41{,}269 \div 35{,}569 = \mathbf{5{,}700}, \\ \text{II.} & 41{,}269 \div 34{,}826 = \mathbf{6{,}443}. \end{cases}$$

[1]) J. pr. **105**, 375 (1923).

8.—9. *Fumarsäure-Maleinsäure.*

Von A. Wassermann und A. Smakula[1]) liegen Messungen vor über das klassische *cis-trans*-Paar, und zwar in verschiedenen Lösungsmitteln. Leider zeigte sich, daß die Absorptionsspektren sehr vom Lösungsmittel abhängig waren; der Vergleich mit den vorliegenden spektrochemischen Messungen über die flüssigen Äthylester der beiden Säuren wird deshalb unsicher. Aus später zu erörternden Gründen sollen die *cis-trans*-Verbindungen einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden. Als Beispiel werden hier nur die Messungen von Wassermann und Smakula über die Methylester wiedergegeben. Fig. 10 gibt das Spektrum des Fumarsäuredimethylesters wieder.





Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot 32810 \cdot 280 = 3{,}302.$$

Die spektrochemischen Messungen von K. v. Auwers und F. Eisenlohr[2]) gehen aus Tab. 14 hervor.

Tabelle 14.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6562,8	42,870	42,872
5892,9	43,143	43,144
4861,3	43,806	43,819
4340,5	44,387	44,371

$$R_\lambda = \frac{41{,}7744 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1050^2}.$$

[1]) Ph. Ch. A **155**, 368 (1931). [2]) J. pr. **84**, 93 (1911).

$$R_{\lambda=\infty,\,\text{ber.}}\ C_8H_{12}O_4 \begin{cases} \text{I.} & 39{,}3288, \\ \text{II.} & 37{,}8440. \end{cases}$$

$$\underline{R_{\lambda=\infty}} \begin{cases} \text{I.} & 41{,}7744 \div 39{,}3288 = \mathbf{2{,}445}, \\ \text{II.} & 41{,}7744 \div 37{,}8440 = \mathbf{3{,}930}. \end{cases}$$

Fig. 11 gibt dann das Spektrum des Maleinsäuredimethylesters wieder.

Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot 21\,900 \cdot 258 = \mathbf{2{,}031}.$$

Tab. 15 enthält die Beobachtungen von v. Auwers und Eisenlohr (a. a. O.) an Maleinsäurediäthylester.

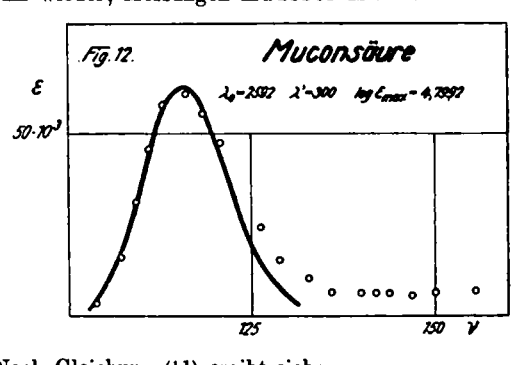
Tabelle 15.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob. (Mittel)	ber.
6562,8	42,395	42,398
5892,9	42,639	42,639
4861,3	43,221	43,234
4340,5	43,737	43,721

$$R_\lambda = \frac{41{,}423 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 995^2}.$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = \begin{cases} \text{I.} & 41{,}423 \div 39{,}329 = \mathbf{2{,}094}, \\ \text{II.} & 41{,}423 \div 37{,}844 = \mathbf{3{,}579}. \end{cases}$$

10. *Muconsäure.* Fig. 12 gibt das beobachtete und berechnete Spektrum wieder; Messungen Hausser-Kuhn.



Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7} \cdot 62\,980 \cdot 300 = \mathbf{6{,}792}.$$

Spektrochemische Messungen an dem *Diäthylester* finden sich bei K. v. Auwers[1]); Tab. 16.

[1]) J. pr. **105**, 382 (1923).

Tabelle 16.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6562,8	55,389	55,366
5875,7	55,984	56,012
4861,3	57,522	57,573
4340,5	58,975	58,897

$$R_\lambda = \frac{52{,}900 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1385^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_{10}H_{14}O_4 \begin{cases} \text{I.} & 46{,}2056, \\ \text{II.} & 44{,}7208. \end{cases}$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = \begin{cases} \text{I.} & 52{,}900 \div 46{,}206 = \mathbf{6{,}694}, \\ \text{II.} & 52{,}900 \div 44{,}721 = \mathbf{8{,}179}. \end{cases}$$

Die Spektren der Verbindungen 3—7 und 10 sind einfach in der Weise berechnet, daß nach den Angaben von Hausser Kuhn ε_{max}, λ' und λ_0 in Formel (6) eingesetzt worden sind. Die berechneten Spektren liegen durchweg asymmetrisch zu den Beobachtungen; die Berechnungen zeigen aber, daß schon eine derart rohe Annäherung die molare Exaltation recht gut erfaßt.

Tabelle 17.

Verbindung	$\Delta R_{\lambda=\infty}$ ber. aus den U.V.-Banden	$\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus der Dispersion
Isopren	4,39	3,83
2,3-Dimethylbutadien . .	3,78	3,53
Crotonaldehyd (*trans*-) . .	3,00	2,56 2,99
Sorbinaldehyd (Exaltation für D-Licht)	8,35	7,51 8,19
Oktatrienal	13,18	11,01 11,63
Crotonsäure (*trans*-) . . .	2,69	2,52 3,15
Sorbinsäure	7,22	5,60 6,44
Fumarsäuredimethylester .	3,30	2,45 3,93
Maleinsäuredimethylester .	2,03	2,09 3,58
Muconsäure	6,79	6,69 8,18

Tab. 17 faßt die Berechnungen über die 9 Verbindungen mit konjugierten Systemen zusammen. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Kolonnen für die molare Exaltation bei unendlich langen Wellen muß im Hinblick auf die keineswegs ideale Vergleichsbasis als recht gut bezeichnet werden. Damit ist das aufgestellte Kernproblem der Spektrochemie konjugierter Systeme beantwortet: *Das langwellige Bandensystem der konjugierten Systeme ist für die ganze Exaltation der Molrefraktion verantwortlich.* D. h. die Übergangswahrscheinlichkeit der Äthylendoppelbindung in konjugierten Systemen ist unmeßbar klein; ganz überwiegend findet in solchen Systemen keine Anregung der Einzel-Doppelbindungen, sondern nur eine des ganzen Systems konjugierter Doppelbindungen statt. Eine augenscheinliche Bestätigung dieser Feststellung gibt der Verlauf der Hausser-Kuhnschen Absorptionskurven dieser Verbindungen im Gebiet < 2000 ÅE. Es liegt kein Grund vor, daß die Äthylenbande, wie wir diese beim Trimethyläthylen angetroffen haben, nicht als Gruppenbande wiedergefunden werden soll in jeder Verbindung, die eine Anregung von Einzel-Doppelbindungen aufweist. Der flache Verlauf der Hausser-Kuhnschen Kurven im äußersten U.V. ist deshalb eine Bestätigung der Nichtexistenz individueller Einzel-Doppelbindungen in konjugierten Systemen.

Verbindungen, die wie die angegebenen 9 Beispiele nur eine vom totalen konjugierten System verursachte Bandengruppe in U.V. besitzen, die quantitativ der ganzen Exaltation der Molrefraktion entspricht, nennen wir „echte Konjugene".

Es wäre verlockend, dies Ergebnis im Sinne der Mesomerievorstellung über konjugierte Systeme zu deuten. Danach wäre weder mit der Anregung individueller Einzel-Doppelbindungen noch mit der vereinzelter Elektronenisomeren des konjugierten Systems zu rechnen, sondern nur mit der Anregung des alle Elektronen-isomeren umfassenden mesomeren Zustandes. Ich glaube, daß die beiden folgenden Abschnitte diese Fragestellung beleuchten werden.

Halb-aromatische Systeme.

In der III. Mitteilung über Lichtabsorption und Doppelbindung haben K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula und A. Deutsch auf die Zwischenstellung aufmerksam gemacht, die die Furanabkömmlinge zwischen Polyenen und Aromaten einnehmen. „Für die *Lage* der Banden ist es danach nahezu ohne Bedeutung, ob zwei konjugierte Doppelbindungen in offener Kette liegen, oder ob sie einem Furanring angehören."

„Der Furanring ist bei den betrachteten Verbindungen in optischer Hinsicht einem aliphatischen System von zwei konjugierten Doppelbindungen gleichwertig. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Befunden von O. Diels und K. Alder, nach denen sich Furan gegen Maleinsäureanhydrid wie ein echtes Dien verhält. Schwieriger verständlich erscheint das Refraktionsverhalten des Furans und seiner Homologen, die Depressionen zeigen."

In letzter Beziehung ähneln die Furanverbindungen den einfachen Benzolderivaten, die ebenfalls keine Exaltationen aufweisen. Eine Reihe Substitutionsreaktionen der Furanverbindungen verlaufen bekanntlich wie bei den Aromaten.

Die oben angeführten Angaben von Hausser-Kuhn fordern sehr zur Untersuchung der Furanverbindungen vom Gesichtspunkt vorliegender Arbeit auf. Jene Untersuchungen enthalten schon mehrere weitere Feststellungen, die teils schon die Erklärung der Dispersionsverhältnisse andeuten. Während die Lage der Banden, wie erwähnt, mit der der aliphatischen Polyene übereinstimmt, bleibt die Höhe der Banden um etwa die Hälfte niedriger. Daraus ergibt sich nach Gleichung (11) sofort eine entsprechende Depression des Refraktionsbeitrages. Zweitens zeigen mehrere der Furanverbindungen < 2000 ÅE starke Banden auf, die bei den aliphatischen Polyenen fehlen.

Tab. 18 gibt die Ergebnisse einiger bis jetzt durchrechneter Beispiele wieder. In der Tabelle ist außer den Furanderivaten auch das Benzochinon aufgenommen, obwohl es vielleicht besser unter den Aliphaten aufzunehmen wäre.

Die Übereinstimmung ist für die 3 Verbindungen nicht besonders gut. Ich führe die Unstimmigkeiten darauf zurück, daß als Vergleichsbasis die Absorption der Säuren und die

Dispersion der Ester gewählt werden mußte, daß ferner die Notwendigkeit bestand, Absorptionsbanden an der Grenze des U.V.-Gebietes, wo die Genauigkeit der Messungen viel geringer ist, in den Berechnungen mitzunehmen.

Tabelle 18.

Verbindung	$\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus U.V.-Banden	$\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus der Dispersion
Brenzschleimsäure	3,97	3,67 4,53
Furylacrylsäure	9,06	6,73 7,59
Furan-α,α'-dicarbonsäure .	8,84	4,97 6,22
Benzochinon	3,86	4,97 6,23

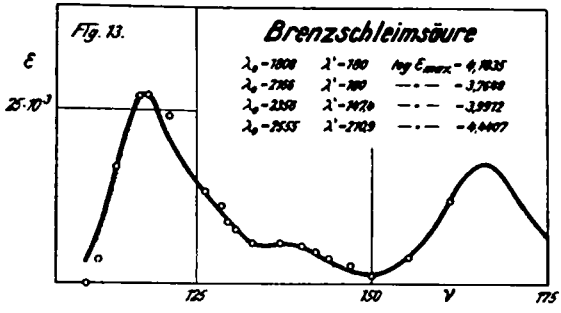
	$\varepsilon_{max.}$	λ_0	λ'
Brenzschleimsäure	$15{,}26 \cdot 10^3$	1808	180
Furylacrylsäure	$20 \cdot 10^3$	1900	327
Furan-α,α'-dicarbonsäure .	$54{,}95 \cdot 10^3$	1920	200
Trimethyläthylen	$18{,}54 \cdot 10^3$	1878	250

Von besonderer Wichtigkeit sind die kurzwelligsten Banden bei 1800—1900 ÅE. Die Lage stimmt mit der der U.V.-Bande des Trimethyläthylens überein. Ich nehme deshalb an, daß diese Banden durch Anregung individueller Einzel-Doppelbindungen zustande kommen. In der geringeren Höhe der langwelligen Banden der Furanverbindungen drückt sich eine erniedrigte Anregungswahrscheinlichkeit des konjugierten Systems aus. Dagegen zeigen die Furanderivate, verglichen mit den echten Konjugenen, eine Anregung der Einzel-Doppelbindungen. Diese Auffassung der Furanspektren schließt sich der von G. N. Lewis[1]) an, nach der jedem Elektronen-isomeren, d. h. jeder Grenzform des mesomeren Zustandes seine charakteristische Anregungsenergie (λ_0) und Anregungswahrscheinlichkeit zukommt. Diese Auffassung steht mit der Eistertschen Mesomerie-

[1]) Am. Soc. **61**, 1886 (1939).

vorstellung[1]) in Widerspruch. Ein interessantes Problem dürfte das nähere Studium der gegenseitigen Variation der beiden Bandengruppen in den Furanabkömmlingen bieten.

1. *Brenzschleimsäure.* Fig. 13 gibt das von Hausser-Kuhn gemessene und wie sonst in dieser Arbeit berechnete Spektrum wieder.



Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7}\ (27\,587 \cdot 210{,}9 + 9800 \cdot 147{,}4 + 5818 \cdot 180 + 15\,260 \cdot 180),$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 2{,}091 + 0{,}519 + 0{,}376 + 0{,}987 = \mathbf{3{,}97}.$$

Dispersionsmessungen finden sich bei Hughes und Johnson[2]) für den Äthylester; Tab. 19.

Tabelle 19.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6438,5	35,395	35,384
5892,9	35,603	35,624
5790,7	35,649	35,676
5460,7	35,857	35,869
4358,3	36,939	36,895

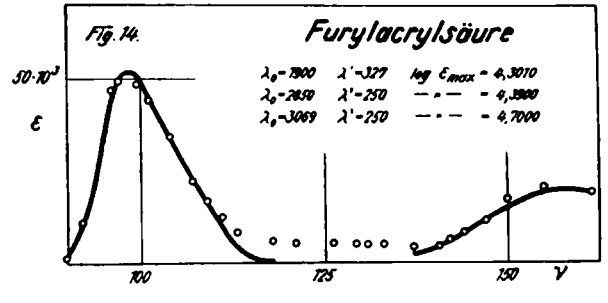
$$R = \frac{34{,}200 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1178^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_7H_8O_3 \begin{cases} \text{I. } 30{,}5296, \\ \text{II. } 29{,}6706. \end{cases}$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = \begin{cases} \text{I. } 34{,}200 \div 30{,}5296 = \mathbf{3{,}670}, \\ \text{II. } 34{,}200 \div 29{,}6706 = \mathbf{4{,}529}. \end{cases}$$

[1]) Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.
[2]) Am. Soc. **53**, 737 (1931).

2. *Furylacrylsäure.* Das U.V.-Spektrum ist wieder aus der III. Mitteilung von Kuhn-Hausser; Fig. 14 gibt Beobachtungen und Berechnungen wieder.



Nach Gleichung (11) erhalten wir:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7}\,(50119 \cdot 250 + 24547 \cdot 250 + 20000 \cdot 327),$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 4{,}504 + 2{,}206 + 2{,}351 = \mathbf{9{,}06}.$$

Dispersionsangaben entnehmen wir wieder der Arbeit von Hughes und Johnson[1]). Tab. 20 enthält die Berechnungen.

Tabelle 20.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6438,5	47,45	47,51
5892,9	48,28	48,23
5790,7	48,43	48,38
5460,7	48,93	48,97
4358,3	52,23	52,23

$$R_\lambda = \frac{44{,}140 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1715^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_9H_{10}O_3 = \begin{cases} \text{I. } 37{,}4064, \\ \text{II. } 36{,}5474. \end{cases}$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = \begin{cases} \text{I. } 44{,}140 \div 37{,}406 = \mathbf{6{,}734}, \\ \text{II. } 44{,}140 \div 36{,}547 = \mathbf{7{,}593}. \end{cases}$$

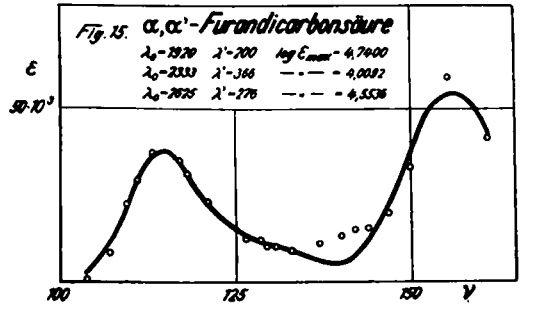
3. *Furan-α,α'-dicarbonsäure.* Fig. 15 fußt auf Beobachtungen von Hausser-Kuhn.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 87.

Nach Gleichung (11) ist:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{+7}\,(35777 \cdot 276 + 10210 \cdot 366 + 54954 \cdot 200),$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}350 + 1{,}343 + 3{,}951 = 8{,}844.$$



Dispersionsmessungen habe ich in der Literatur nicht gefunden. Stud. chem. H. Holtermann verdanke ich die Darstellung und sorgfältige Reinigung von Furan-α,α'-dicarbonsäure-diäthylester. Messungen und Berechnungen enthält Tab. 21.

$$d_4^{55} = 1{,}12604;\quad V_M^{55} = 188{,}356;\quad n_{6678,1}^{55} = 1{,}47494;$$

$$n_D^{55} = 1{,}48019;\quad n_{5875,7}^{55} = 1{,}48053;\quad n_{5015,6}^{55} = 1{,}49045;\quad n_{4713,1}^{55} = 1{,}49536.$$

Tabelle 21.

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6678,1	53,025	53,006
5892,9	53,526	53,544
5875,7	53,558	53,559
5015,6	54,499	54,496
4713,1	54,963	54,966

$$R_\lambda = \frac{51{,}1945 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1233^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_{10}H_{12}O_5 = \begin{cases} \text{I. } 45{,}6802, \\ \text{II. } 44{,}0788. \end{cases}$$

$$\underline{\Delta R_{\lambda=\infty}} = \begin{cases} \text{I. } 51{,}1945 \div 45{,}6802 = 5{,}51, \\ \text{II. } 51{,}1945 \div 44{,}0788 = 7{,}12. \end{cases}$$

4. *Benzochinon.* Louis Light[1]) hat schöne Messungen über Benzo–Tolu- und Xylo-chinon veröffentlicht. Die molaren Extinktions-

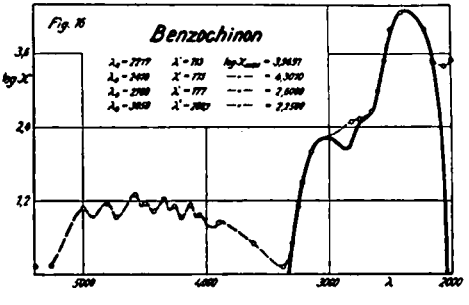
[1]) Ph. Ch. 122, 414 (1926).

koeffizienten der 3 Chinone stimmen nahe überein. Fig. 16 gibt Beobachtungen nebst dem berechneten Verlauf der stärksten Banden wieder.

Nach Gleichung (11) ergibt sich:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 3{,}5948 \cdot 10^{\div 7}\,(20000 \cdot 175 + 9314 \cdot 113 + 177{,}8 \cdot 208{,}7 + 398{,}1 \cdot 177)\ 2{,}3026\,.$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 2{,}897 + 0{,}871 + 0{,}031 + 0{,}058 = \mathbf{3{,}857}\,.$$



Spektrochemische Messungen über Benzochinon in Chinolin verdanken wir K. v. Auwers[1]). Wegen der Eigenfarbe fehlen Messungen im blauen Teil des Spektrums. Aus den Messungen bei Hα- und D-Licht ergibt sich:

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{beob.}} = 27{,}722,\ \lambda_0 = 1308{,}4\ \text{ÅE.}$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}} = \begin{cases} \text{I. } 22{,}7488\,, \\ \text{II. } 21{,}4972\,. \end{cases}$$

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = \begin{cases} \text{I. } 27{,}722 \div 22{,}749 = \mathbf{4{,}973}\,, \\ \text{II. } 27{,}722 \div 21{,}497 = \mathbf{6{,}225}\,. \end{cases}$$

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Aus den letzten Jahren liegen eine Reihe theoretischer Arbeiten über die U.V.-Absorptionsspektren der Aromaten vor; mehrere davon haben für die vorliegende Untersuchung erhebliches Interesse. G. Briegleb[2]) hat ausgehend von der Annahme, „daß den für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Absorptionsbanden im Gebiete 2000 bis 4000 ÅE. der Mechanismus einer Elektronenanregung der [p]-Elektronen zugrunde liegt", eine Berechnung der Polarisierbarkeit dieses p-Elektronensystems vorgenommen, um deren Bedeutung bei der Bildung von Molekülverbindungen

[1]) B. **60**, 2122 (1927).

[2]) Ph. Ch. B. **31**, 58 (1935).

festzustellen. Ob man dies p-Elektronensystem in „nichtlokalisierter Wolke“ oder in lokalisierten Äthylenbindungen verteilt, ist für die hier zu behandelnden Fragen vorerst gleichgültig; in beiden Fällen muß diese berechnete Polarisierbarkeit durch Multiplikation mit $\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot N$ den Refraktionsbeitrag der U.V.-Banden geben. Die Berechnungen Brieglebs lassen sich deshalb direkt für vorliegende Untersuchung verwerten.

Mit den von Briegleb verwendeten Einheiten von ν, ν' und $\varkappa$ (nicht ε) nimmt Gleichung (11) folgende Form:

$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 15{,}95 \cdot 10^{30} \sum_i \frac{f_{io}}{\nu_{io}^2 \div \nu^2}, \qquad (14)$$

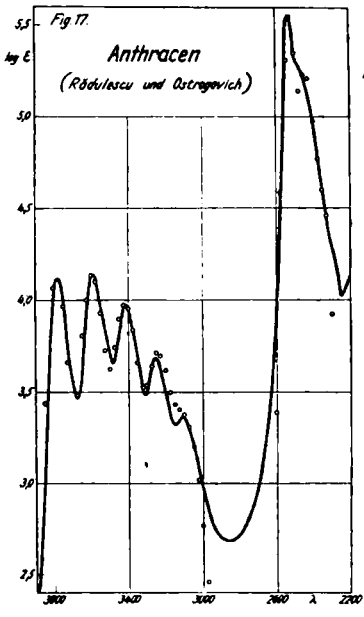
Nach älteren U.V.-Absorptionsmessungen hat Briegleb $\sum \frac{f_{io}}{\nu_{io}^2 \div \nu^2}$ für Styrol, Naphtalin und Anthracen berechnet. Tab. 22 gibt Lage, Stärke $\sum \frac{f_{io}}{\nu_{io}^2}$, $\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus den U.V.-Banden für diese 3 Verbindungen nach den Brieglebschen Zahlen an. Letzte Kolonne gibt endlich $\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus den nachstehenden Dispersionsberechnungen.

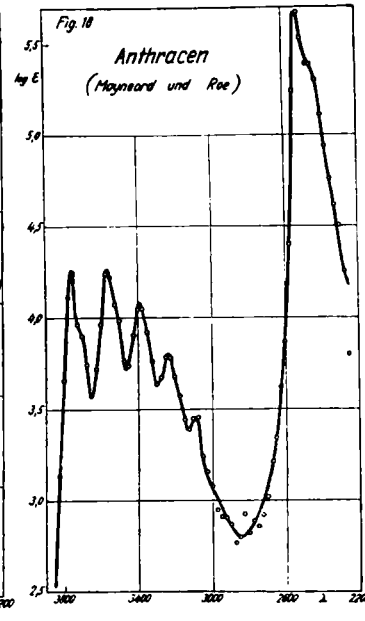
Tabelle 22.

Verbindung	λ_0	$\varkappa$	$\sum \frac{f_{io}}{\nu_{io}^2}$	$\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus den UV.-Banden	$\Delta R_{\lambda=\infty}$ aus der Dispersion
Styrol	2804 ÅE.	994	$0{,}0116 \cdot 10^{-30}$	0,185	
	2459 „	11000	$0{,}1948 \cdot 10^{-30}$	3,107	
	2041 „	17800	$0{,}1759 \cdot 10^{-30}$	2,806	
				6,098	6,955
Naphtalin	3040 „	354	$0{,}0025 \cdot 10^{-30}$	0,399	
	2632 „	6400	$0{,}1123 \cdot 10^{-30}$	1,791	
	2195 „	96000	$0{,}2478 \cdot 10^{-30}$	3,952	
				6,142	9,58
Anthracen	3432 „	10000	$0{,}2749 \cdot 10^{-30}$	4,385	
	2745 „	25200	$0{,}1172 \cdot 10^{-30}$	1,869	
	2500 „	337000	$1{,}7014 \cdot 10^{-30}$	27,137	
				33,391	15,60

Nach dem ziemlich rohen Approximationsverfahren, das Briegleb verwendete, ist die Übereinstimmung bei Styrol

und Naphtalin befriedigend; die beiden Werte für die molare Exaltation für $\lambda = \infty$ für Anthracen 33,39 und 15,60 sind aber mit der Theorie gänzlich unverträglich. Ich habe es deshalb für notwendig gefunden, eine Berechnung des Refraktionsbeitrages der U.V.-Banden des Anthracens mit Hilfe neuerer Messungen der Literatur zu wiederholen.





Die Messungen von Rădulescu und Ostrogowich[1]) und Mayneord und Roe[2]) dürften von hoher Genauigkeit sein. Im Aussehen sind die beiden Absorptionskurven vollkommen übereinstimmend, die Extinktionskoeffizienten differieren aber etwas. Anstatt einer dieser Messungen den Vorzug zu geben, habe ich es vorgezogen, beide durchzurechnen. Fig. 17 mit Tab. 23 gibt Berechnungen an den Beobachtungen von Rădulescu.

Fig. 18 mit Tab. 24 gibt die entsprechenden Berechnungen an den Messungen der englischen Forscher wieder.

[1]) B. **64**, 2233 (1931). [2]) Proc. Roy. Soc. A **152**, 299 (1935).

Tabelle 23.

Bezeichnung der Bande	λ_0	λ'	ε_{max}	Refraktionsbeitrag $\Delta R_{\lambda=\infty}$	
I	3782 ÅE.	91 ÅE.	13002	0,425	
II	3594 „	106 „	13835	0,527	
III	3418 „	121 „	9550	0,415	
IV	3245 „	136 „	4989	0,244	
V	3106 „	151 „	2317	0,126	1,737
A	2525 „	56 „	354810	7,143	
B	2452 „	56 „	158490	3,191	
C	2400 „	56 „	79432	1,599	
D	2340 „	56 „	34674	0,698	12,631
					14,37

Tabelle 24.

Bezeichnung der Bande	λ_0	λ'	ε_{max}	Refraktionsbeitrag $\Delta R_{\lambda=\infty}$	
A_1	2523,0 ÅE.	44,9 ÅE.	433260	6,9896	
A_2	2462 „	81,8 „	239090	7,0270	
A_3	2392 „	81,8 „	80330	2,3610	
A_4	2312,5 „	81,8 „	31739	0,9328	17,3104
B_1	2575 „	45 „	13459	0,2176	
B_2	2625 „	45 „	3733	0,0604	
B_3	2675 „	45 „	1480	0,0239	
B_4	2725 „	45 „	985	0,0159	
B_5	2775 „	45 „	724	0,0117	
B_6	2825 „	45 „	626	0,0101	
B_7	2925 „	116 „	806	0,0336	0,3732
I_1	3800 „	50 „	2583	0,0464	
I_2	3755,5 „	50 „	17783	0,3195	
I_3	3695,3 „	50 „	7524	0,1352	0,5011
II_1	3628,7 „	60 „	4118	0,0888	
II_2	3565 „	60 „	18197	0,3923	
II_3	3507 „	52,8 „	8841	0,1677	0,6488
III_1	3448,5 „	60 „	4372	0,0943	
III_2	3392 „	60 „	10233	0,2206	
III_3	3347,5 „	60 „	5034	0,1085	0,4234
IV_1	3302 „	70 „	2738	0,0689	
IV_2	3240 „	70 „	5624	0,1414	
IV_3	3185 „	70 „	2541	0,0639	0,2742
V_1	3150 „	70 „	1140	0,0287	
V_2	3090 „	70 „	2630	0,0661	
V_3	3020 „	70 „	1018	0,0256	0,1204
					19,65

Dispersionsberechnungen.

Styrol: Messungen von K. v. Auwers und F. Eisenlohr[1]).

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6562,8	35,973	35,966
5892,9	36,336	36,347
4861,3	37,385	37,306
4340,5	38,131	38,105

$$R_\lambda = \frac{34{,}462 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1342^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_8H_8 = 8 \cdot 2{,}363 + 8 \cdot 1{,}0754 = 27{,}507,$$
$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 34{,}462 \div 27{,}507 = \mathbf{6{,}955}.$$

Naphtalin: Messungen von Krollpfeiffer[2]).

Wellenlänge	Molrefraktion	
	beob.	ber.
6562,8	43,859	43,837
5892,9	44,324	44,354
4861,3	45,625	45,658
4340,5	46,798	46,753

$$R_\lambda = \frac{41{,}82 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1411{,}3^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_{10}H_8 = 10 \cdot 2{,}363 + 8 \cdot 1{,}0754 = 32{,}23,$$
$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 41{,}81 \div 32{,}23 = \mathbf{9{,}58}.$$

Anthracen: Messungen von Krollpfeiffer[2]).

Wellenlänge	Molrefraktion		
	beob.		ber.
	I	II	
6562,8	64,037	64,365	64,055
5892,9	65,051	65,422	65,272
4861,3	68,231	68,542	68,424

$$R_\lambda = \frac{59{,}44 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 \div 1744^2}.$$

$$R_{\lambda=\infty,\ \text{ber.}}\ C_{14}H_{10} = 14 \cdot 2{,}363 + 10 \cdot 1{,}0754 = 43{,}836,$$
$$\Delta R_{\lambda=\infty} = 59{,}44 \div 43{,}836 = \mathbf{15{,}604}.$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 76.

[2]) Vgl. Anm. 1, S. 64.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist auch bei diesem typischen Vertreter aromatischer Kohlenwasserstoffe hergestellt. Ich habe den Fall deshalb für wichtig gehalten, weil Briegleb eben mit Hilfe des falschen Wertes eine Bildungsenergie für die Molekülverbindungen des Anthracens berechnet, die mit dem experimentell gefundenen besser übereinstimmt als die berechneten Werte für Styrol und Naphtalin.

Aus den berechneten Refraktionsbeiträgen bei Naphtalin und Anthracen geht hervor, daß die einzelnen Bandengruppen im Ultraviolett sehr verschiedene Beiträge zur Molrefraktion liefern. Mit der langwelligsten Bandengruppe der Aromaten beschäftigen sich fast sämtliche theoretische[1]) und experimentelle Arbeiten. Von theoretischer Seite deshalb, weil diese Bandengruppe, die für die Aromaten eigene Bandengruppe darstellt, oder in der Ausdrucksweise von Briegleb: auf deren nichtlokalisierter p-Elektronenwolke beruht.

Über die kurzwelligen Bandengruppen der Aromaten liegen erst aus jüngster Zeit eingehende experimentelle und theoretische Untersuchungen vor. E. P. Carr und H. Stücklein[2]) schlossen aus dem übereinstimmenden Aufbau der Spektren von Cyclohexen, Cyclohexadien und Benzol bei $\lambda < 2100$ ÅE. und der Analogie zwischen diesen Banden und derjenigen einfacher Äthylene „that the electronic transition involved is similar in all of the molecules". Diese experimentelle Schlußfolgerung wurde danach von den wellenmechanischen Berechnungen von R. S. Mulliken[3]) kräftig gestützt.

Nach obenstehenden Berechnungen geben die langwelligen für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Bandengruppen unbedeutende Beiträge zur Polarisierbarkeit und damit zur Molrefraktion dieser Verbindungen, während die kurzwelligen starken Banden fast die Gesamtexaltation ausmachen.

---

[1]) E. Clar, B. 69, 607, 1671 (1936); Th. Förster, Ph. Ch. 41, 287 (1938); A. L. Sklar, J. chem. Physics 5, 669 (1937).

[2]) J. chem. Physics 6, 55 (1938); 7, 631 (1939).

[3]) J. chem. Physics 7, 14, 20, 121, 339, 353, 356, 364, 570 (1939).

Das Schließen des konjugierten Systems durch die Ringbildung der Aromaten entspricht in der älteren Thieleschen Theorie dem vollkommenen Ausgleich der Partialvalenzen. Der inhaltsmäßige Unterschied zwischen dem „Thieleschen Valenzausgleich" und der „nichtlokalisierten Elektronenwolke" der neueren Theorien dürfte wesentlich nur der einer modernisierten physikalischen Ausdrucksweise sein. In beiden Theorien treten die Aromaten als eine Art „Idealkonjugene" hervor.

Das ist nach den theoretischen Ansätzen Mullikens und den hier wiedergegebenen Berechnungen keineswegs der Fall. Den Aromaten kommen nur geringe Anregungswahrscheinlichkeiten des konjugierten Systems zu, dagegen fast ebenso hohe Anregungswahrscheinlichkeiten ihrer Äthylenbindungen wie aliphatischen Substanzen mit isolierten Doppelbindungen. Die heterocyclischen Halb-aromaten wie die Furanverbindungen haben ungefähr gleich große Anregungswahrscheinlichkeiten beider Bandengruppen; bei den aliphatischen Polyenen endlich findet fast nur eine Anregung des totalen konjugierten Systems statt. Deshalb haben wir diese Verbindungsklasse als „echte Konjugene" bezeichnet.

Es war eine der Hauptabsichten dieser Arbeit, diese Frage von der quantitativen Seite zu beleuchten. Manches bleibt noch zu überprüfen und zu lösen. Auf die besonders interessante Frage, warum die Anregungswahrscheinlichkeit des konjugierten Systems vom aliphatischen Polyen zum aromatischen Kohlenwasserstoff stark abnimmt, glaube ich schon aus älteren Arbeiten die richtige Antwort geben zu können. In einem zusammenfassenden Bericht über Probleme und Ergebnisse ihrer Dispersionsarbeiten, der nach dem Tode T. M. Lowrys, von seinem mehrjährigen Mitarbeiter C. B. Alsopp fertiggestellt wurde, wird die spektrochemische Bedeutung der zwangsweisen *cis-cis*-Stellungen in den aromatischen Ringsystemen klar nachgewiesen.

Die niedrigere Molrefraktion der *cis*- gegenüber den entsprechenden *trans*-Verbindungen wurde schon 1919 von K. v. Auwers[1]) als neue spektrochemische Regel festgestellt.

[1]) A. **419**, 92 (1919); **420**, 85 (1919).

U. a. haben Skita[1]), G. Vavon[2]), W. Hückel[3]) und C. N. Riiber[4]) die Anwendung dieser spektrochemischen Regel bei verschiedenen Verbindungen studiert. Lowry und Allsopp ziehen Messungen der Refraktion und U.V.-Absorption der Di- und Tetra-hydro-benzole in den Rahmen dieser Problemstellung und übertragen dann schließlich die Schlußfolgerungen auf die Aromaten. Daß T. M. Lowry im Anschluß an seine ausgedehnten Studien über die optischen Exaltationen ungesättigter Verbindungen nicht eine quantitative Berechnung vom Refraktionsbeitrag der U.V.-Banden ausgeführt hat, ist beinahe überraschend, denn seine qualitativen Betrachtungen trafen schon weitgehend das Richtige.

Mulliken gelang es[5]) (VI. Mitteilung), den Refraktionsbeitrag für *cis-trans*-Isomere wellenmechanisch zu berechnen. Er erreicht unter Berücksichtigung der vorgenommenen Annäherungen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den beobachteten Exaltationen der Molrefraktion; einen Vergleich mit dem Refraktionsbeitrag aus den U.V.-Banden stellt Mulliken nicht an. Er läßt deshalb die Frage noch offen, ob die Doppelbindungen noch starke Banden im Vakuum-U.V. besitzen, die erhebliche Refraktionsbeiträge liefern.

Aus den angegebenen 18 Beispielen vorliegender Untersuchung glaube ich schließen zu können, daß dies kaum der Fall sein kann. Die Übereinstimmung ist recht zufriedenstellend und die Abweichungen dürften kaum die systematischen (Lösungsmitteleffekte) und zufälligen Fehler übersteigen. Als einzige Möglichkeit bleibt eventuell übrig, daß die Beiträge der Einfachbindungs-Banden im äußersten Schumann-Gebiet abgenommen haben. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß diese Abnahme in 18 Beispielen aus mehreren Körperklassen gerade die übrigen Beiträge der Doppelbindungen im kurzwelligen U.V. aufheben soll.

---

[1]) A. **427**, 255 (1922); **431**, 1 (1923); B. **55**, 144 (1922).

[2]) Bl. **49—50**, 1007 (1931).

[3]) B. **58**, 1452 (1925).

[4]) Kgl. Norske Vid. Selsk. Forh., Bd. IV (1931) Nr. 41; Ph. Ch. A. **176**, 358 (1936).

[5]) Vgl. Anm. 3, S. 95.

Als weitere Konsequenz der gefundenen Übereinstimmung kann auf die Gültigkeit der verwendeten altbewährten Dispersionsgleichungen geschlossen werden. Worin die von Allsopp und Willis[1]) nachgewiesene „Nichtgültigkeit" beruht, können nur neue Versuche endgültig klarlegen. Die Annahme ist naheliegend, daß die von den englischen Forschern untersuchte Substanz, das Acetoin, sich während der Untersuchung verändert hat. Nach Angaben von T. M. Lowry und W. C. G. Baldwin[2]) dimerisiert sich das Acetoin sehr leicht unter Verschwinden der Carbonylabsorption und der optischen Aktivität.

Die Synthese des Xanthopterins.

Über die Flügelpigmente der Schmetterlinge. X[3]);

von *Robert Purrmann.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 5. November 1940)

Analog der Synthese des *Leukopterins* (I)[4]) — Oxalsäureschmelze des entsprechenden 4,5-Diaminopyrimidins — gelang es leicht, *6-Desoxy-leukopterin* (II)[3]) und, wie im Versuchsteil beschrieben, *Desimino-leukopterin* (III) zu erhalten. Beide Körper sind auch vom Leukopterin aus zugänglich[3, 5]), was beweist, daß die Diaminobasen stets gleichartig mit Oxalsäure reagieren.

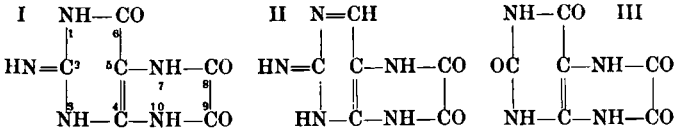
---

[1]) Vgl. Anm. 7, S. 58. [2]) Soc. **1935**, 704.

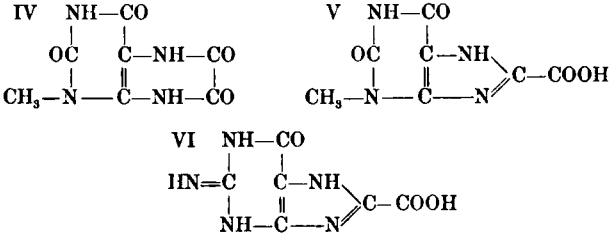
[3]) IX. Mitteilung: H. Wieland, A. Tartter u. R. Purrmann, A. **545**, 209 (1940).

[4]) R. Purrmann, A. **544**, 182 (1940).

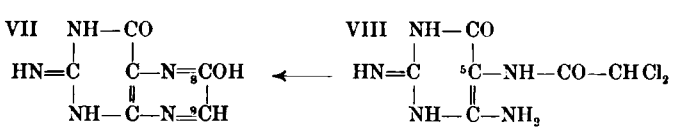
[5]) H. Wieland, H. Metzger, C. Schöpf u. M. Bülow, A. **507**, 226 (1933).



Wird 3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diamino-pyrimidin mit Oxalsäure erhitzt, so entsteht 3-Methyl-desimino-leukopterin (IV). Dieser Körper ist isomer mit der 3-Methyl-xanthin-8-carbonsäure (V) von W. Traube[1]), die, was für alle bisher bekannten Purin-8-carbonsäuren charakteristisch ist[2]), schon bei niederer Temperatur in Purin und Kohlensäure zerfällt, während die aufgeführten Leukopterin-derivate außerordentlich hitzestabil sind. So beginnt sich z. B. Leukopterin erst bei 400° zu zersetzen. Die früher für das Leukopterin auch diskutierte Formel als Guanin-8-carbonsäure (VI)[3]) hat daher zugunsten der Formulierung I zurück zu treten.



Xanthopterin, der gelbe Schmetterlings- und Harnfarbstoff unterscheidet sich dann vom Leukopterin durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms am Azinring[4]), es ist ein 8- oder 9-Desoxy-leukopterin. Folgende Synthese entscheidet zugunsten der zweiten Möglichkeit (VII):



[1]) A. **432**, 276 (1923).
[2]) DRP. 153121 (Boehringer), Frdl. 7, 674 (1904).
[3]) H. Wieland u. R. Purrmann, A. **544**, 163 (1940).
[4]) Vgl. Anm. 4, S. 98.

Die reaktionsfähige Aminogruppe in 5 des 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidins reagiert mit Dichloressigsäure zum 2,4-Diamino-5-dichloracetylamino-6-oxy-pyrimidin(VIII). Der Ringschluß zum Xanthopterin gelingt mit Silbercarbonat und Silberacetat, schlechter mit Silberoxyd. Andere Reagentien, die geprüft wurden, um die sehr nachteilige Oxydationswirkung der Silbersalze zu umgehen, wie Thalliumcarbonat, Chinolin u. a. haben versagt.

Adsorptionsverhalten und Löslichkeit, Farbe und Fluorescenz, sind bei dem synthetischen Körper gleich wie bei dem Farbstoff aus Schmetterlingen. Das Debye-Scherrer-Diagramm des charakteristischen Bariumsalzes ist mit dem von Xanthopterinbarium aus Catopsilia argante völlig identisch. Wie beim natürlichen Xanthopterin[1]) gelingt es leicht, das synthetische Produkt mit Platin und Sauerstoff zu Leukopterin zu dehydrieren.

Beschreibung der Versuche.

Desimino-leukopterin.

200 mg 2,6-Dioxy-4,5-diamino-pyrimidin werden mit 1,5 g Oxalsäure gepulvert und im Ölbad bei schwachem Unterdruck langsam auf 260° erhitzt. Der Rückstand wird in einigen ccm verdünnter Kalilauge gelöst, filtriert, auf 25 ccm verdünnt und siedend in 20 ccm siedende 2n-Salzsäure getropft. Noch heiß wird filtriert. Ausbeute 172 mg = 62 Proc. d. Th. Zur weiteren Reinigung wird weiter wie oben umgefällt, evtl. die alkalische Lösung mit Tierkohle entfärbt.

3,859 mg Subst. (bei 120° i. V. getr.): 5,188 mg CO_2, 0,785 mg H_2O. — 2,640 mg Subst.: 0,667 ccm N_2 (22°, 714 mm).

$C_6H_4O_4N_4$ (196,1)	Ber.	C 36,72	H 2,06	N 28,58
	Gef.	„ 36,67	„ 2,28	„ 27,47.

3-Methyl-desimino-leukopterin.

1 g 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin wird mit 7 g Oxalsäure verrieben und bei schwachem Evakuieren langsam auf 240° geheizt. Der Rückstand wird in einigen ccm verd. Natronlauge gelöst,

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 99.

mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit Tierkohle entfärbt und heiß mit 20 ccm 2n-Salzsäure gefällt. Farblose Blättchen.

3,562 mg Subst.: 5,159 mg CO_2, 0,922 mg H_2O. — 2,875 mg Subst.: 0,668 ccm N_2 (25°, 724 mm).

$C_7H_6O_4N_4$ (210,1)	Ber.	C 39,98	H 2,88	N 26,67
	Gef.	„ 39,50	„ 2,90	„ 25,35.

2,4-Diamino-5-dichloracetylamino-6-oxy-pyrimidin.

5 g 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin*) werden mit 10 ccm Dichloressigsäure (16 g) im Ölbad auf 120° erwärmt. Schwaches Vakuum entfernt das Reaktionswasser und sorgt für Durchmischung. Wenn nach wenigen Minuten die Krystallisation in der klaren Schmelze beginnt, wird erkalten gelassen, mit wenig Wasser durchgerieben und abgesaugt. Der Rückstand krystallisiert aus Wasser (evtl. mit Tierkohle) in farblosen Nadeln oder Blättchen; Löslichkeit 1:50 in heißem Wasser. Ausbeute an reinem Produkt 5,5 g = 60% d. Th. Unscharfer Zersetzungsp. 225°.

Zur Analyse wurde noch einmal umkrystallisiert und bei 100° i. V. getrocknet.

4,258 mg Subst.: 4,521 mg CO_2, 1,123 mg H_2O. — 3,728, 2,804 mg Subst.: 4,105, 3,165 mg AgCl.

$C_6H_7O_2N_5Cl_2$ (252,0)	Ber.	C 28,57	H 2,82	Cl 28,14
	Gef.	„ 28,96	„ 2,94	„ 27,24, 27,92.

Xanthopterin.

In 500 ccm siedendem Wasser werden 8 g Silberacetat, dann 10 g 2,4-Diamino-5-dichloracetylamino-6-oxy-pyrimidin gelöst, dessen voluminös-amorphes, farbloses Silbersalz sich dabei ausscheidet. Nun werden 17 g gepulvertes Silbercarbonat zugefügt und im Ölbad erhitzt. Nach zwei Stunden wird abgeschleudert und der schwarze Rückstand zweimal mit je 120 ccm und 100 ccm n/1-Salzsäure im Zentrifugenglas ausgezogen. Die vereinigten Lösungen werden mit festem Natriumacetat abgestumpft, die gelben Fällungen abgeschleudert und zweimal mit Wasser gewaschen. Dieses

*) Das Präparat verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. H. Hörlein, Elberfeld.

Rohprodukt wird zweimal mit je 70 und 50 ccm n/2-Salzsäure extrahiert, die vereinigten Lösungen werden mit Natriumacetat gefällt und die hell-citronengelbe Fällung abgeschleudert und viermal mit Wasser gewaschen.

Ausbeute 700 mg = 10% d. Th.

Die Überführung des Farbstoffs in das charakteristische Bariumsalz geschieht mühelos nach der bei dem Naturstoff gegebenen Vorschrift[1]).

3,740 mg Subst. (bei 130° i. V. getr.): 3,175 mg CO_2, 0,500 mg H_2O. — 2,551 mg Subst.: 0,529 ccm N_2 (25°, 706 mm). — 3,597 mg Subst.: 2,626 mg $BaSO_4$.

$C_6H_3O_2N_5Ba$ (314,4)	Ber.	C 22,90	H 0,96	N 22,28	Ba 43,69
	Gef.	„ 23,15	„ 1,50	„ 22,06	„ 42,96.

Leukopterin aus synthetischem Xanthopterin.

65 mg Xanthopterin-barium werden mit 1,5 ccm 2n Essigsäure und 5,5 ccm Wasser verrieben und die Suspension mit Platin aus 35 mg PtO_2 unter Sauerstoff geschüttelt. Nach 36 Stunden wird abgeschleudert, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, vom Platin abfiltriert und die Lösung heiß in 10 ccm 2 n-Salzsäure getropft.

Ausbeute 25 mg = 62% d. Th.

Zur Analyse wurde umgefällt und bei 140° i. V. getrocknet.

3,828 mg Subst.: 5,128 mg CO_2, 0,905 mg H_2O.

$C_6H_5O_3N_5$ (195,1)	Ber.	C 36,91	H 2,58
	Gef.	„ 36,54	„ 2,64.

[1]) C. Schöpf u. E. Becker, A. **507**, 268 (1933).

(Abgeschlossen am 25. November 1940.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig

Zur Kenntnis des Kryptosterins.

Über die Nebensterine der Hefe. VI

von *Heinrich Wieland* und *Erich Joost**).

Mit 2 Figuren im Text

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 6. November 1940.)

Kryptosterin, $C_{30}H_{49}OH$, enthält wie das ihm sehr nahestehende und mit ihm isomere *Lanosterin* vier Ringe, 2 Doppelbindungen und eine sekundäre alkoholische OH-Gruppe[1]). Ob strukturelle Beziehungen zwischen diesen Alkoholen, die in der Natur ziemlich verbreitet zu sein scheinen[2]), zu den eigentlichen Sterinen oder zu den Triterpenen bestehen, ist noch nicht sichergestellt. Man muß ihre Konstitution ohne Anlehnung an bekannte Vorlagen zu ermitteln suchen. Einige kleine Schritte zu diesem Ziel sind in der vorliegenden Untersuchung unternommen.

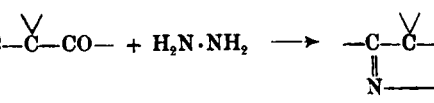
Kryptosterin addiert leicht Chlorwasserstoff an die reaktionsfähige Doppelbindung. Mit feuchtem Silberoxyd läßt sich das Chlor durch Hydroxyl ersetzen und man gelangt so zu einem *Kryptosten-diol*, das sich zu einem *Diketon* oxydieren läßt. Beziehungen zwischen den beiden CO-Gruppen in diesem Diketon ergeben sich aus seinem Verhalten gegen *Hydrazinhydrat*. Es entsteht dabei eine sauerstoffreie Verbindung $C_{30}H_{48}N_2$, die einen heterocyclischen Ring enthalten muß. Es kann ein Fünfring (a) oder ein Sechsring (b) vorliegen, je nach-

*) Dissertation Universität München 1939.

[1]) Vgl. A. **529**, 68 (1937).

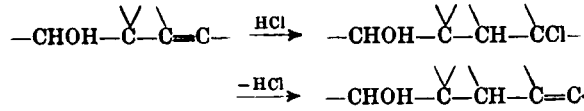
[2]) Hierher gehören u. a. die *Tritisterine* aus Weizenkeimlingen [Karrer u. Salomon, Helv. **20**, 424 u. 1422 (1937)] und die *Orysterine* aus Reiskeimen [Todd, Bergel, Waldmann u. Work, Bioch. Jl. **31**, 2247 (1937)].

dem, ob die beiden Ketogruppen in 1,3- oder in 1,4-Stellung sich zueinander befinden.

a) 

b)

Das Diketon aus Kryptosterin gibt keine Enolreaktion, was gegen die Formulierung (a) spricht, es sei denn, das mittlere C-Atom enthielte keinen Wasserstoff. Aber auch dann wäre die 1,3-Anordnung auszuschließen; denn Kryptosterin-hydrochlorid spaltet mit alkohol. Kali Chlorwasserstoff ab, bildet aber nicht das ursprüngliche Kryptosterin zurück, sondern ein isomeres mit veränderter Lage der Doppelbindung. Diese Isomerisation ist nur auf Grund der Formulierung (b) möglich:



Wir schließen aus diesen Beobachtungen, daß die aktive Doppelbindung des Kryptosterins sich in β,γ-Stellung zur alkoholischen Gruppe befindet.

Oxydationsversuche mit Chromsäure führten beim Kryptosterin anfangs zu keinem Ergebnis. Aus Dihydrokryptosterin wurde bei einer Reaktionstemperatur von 70—80° in geringer Menge eine Verbindung $C_{30}H_{48}O_2$ erhalten. In ihr ist wahrscheinlich die sek. Alkoholgruppe zu Carbonyl dehydriert und eine der „passiven" Doppelbindung benachbarte CH_2-Gruppe ebenfalls zu Carbonyl oxydiert worden. Ließ man die Oxydation mit Chromsäure bei etwas höherer Temperatur vor sich gehen, so konnte man über das Semicarbazon eine *gelbe*, neutrale Substanz $C_{30}H_{46}O_3$ isolieren. Es liegt am nächsten, anzunehmen, daß hier eine zweite, der Doppelbindung benachbarte CH_2-Gruppe oxydiert worden ist, und daß ein *Triketon* vorliegt. Durch heiße alkoholische Lauge wird das Triketon in ein höher schmelzendes Isomeres übergeführt.

Diese Umsetzungen erinnern lebhaft an Beobachtungen, die bei der Untersuchung der *Chinovasäure* gemacht worden sind. Brenzchinovasäure wird durch Chromsäure genau so, wie wir es hier annehmen, zu einer gelben Säure oxydiert, in der aus zwei der Doppelbindung benachbarten Methylengruppen zwei Ketogruppen geworden sind[1]). Das Chromophor ist in beiden Fällen das System —OC—C=C—CO—; das Maximum im UV-Spektrum liegt für die beiden hier verglichenen Verbindungen fast bei der nämlichen Wellenlänge (268 mμ).

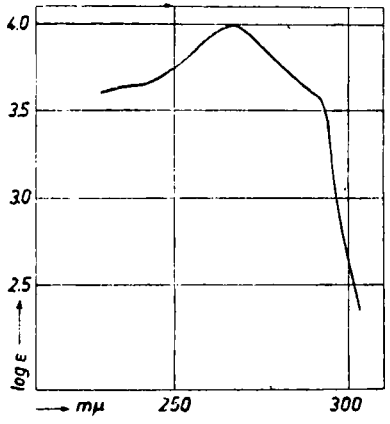


Fig. 1.
Triketon $C_{30}H_{46}O_6$
in Dioxan.
$\lambda_{max} = 268 \pm 2$ mμ,
$\log \varepsilon = 3{,}97 \pm 0{,}02$.

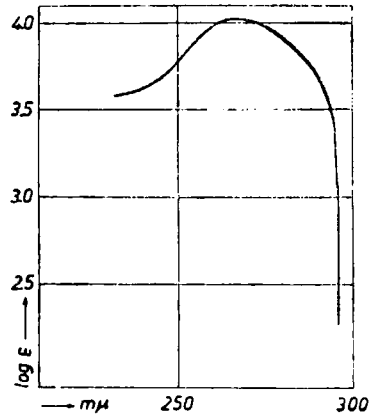


Fig. 2.
Oxydiketocarbonsäure $C_{28}H_{42}O_5$
in Dioxan.
$\lambda_{max} = 270 \pm 2$ mμ,
$\log \varepsilon = 4{,}03 \pm 0{,}02$.

Überhaupt scheinen die Alkohole $C_{30}H_{50}O$ den Triterpenen näher zu stehen, als den eigentlichen Sterinen. Der charakteristische Unterschied der Farbreaktionen, vor allem der von Liebermann-Burchard weist schon darauf hin; dazu kommen die ganz verschiedenartigen Produkte der Selendehydrierung[2]). Wir finden ferner bei unseren Oxydationsversuchen Säuren von verminderter Molekulargröße, deren

[1]) A. **539**, 219 (1939).
[2]) H. Schulze, H. **288**, 35 (1936).

Zusammensetzung die Bindung der OH-Gruppe an C_3 in Frage stellt. Die abschließende Kennzeichnung dieser Säuren ist allerdings bei ihrer schwierigen Zugänglichkeit noch nicht gesichert.

So enthalten die sauren Abbauprodukte, die neben dem Triketon bei der Oxydation von Dihydro-kryptosterin entstehen, eine Säure, die der Zusammensetzung $C_{26}H_{38}O_2$ oder $C_{27}H_{40}O_2$ entspricht, die jedenfalls das Sauerstoffatom der ursprünglich vorhandenen OH-Gruppe verloren haben muß. Mit einem gewissen Vorbehalt, dessen Notwendigkeit oben begründet ist, kann man aus diesem Befund schließen, daß die alkoholische Gruppe an einer Seitenkette des Kryptosterins ihren Sitz hat. Der stark verminderte Wasserstoffgehalt deutet an, daß einer von den vier Ringen bei der Oxydation aromatisch geworden ist. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß an dieser Aromatisierung eine am Ring gebundene OH-Gruppe beteiligt wäre, indem sie durch Wasserabspaltung zur Bildung einer Doppelbindung beiträgt. In diesem Fall könnte man an die Wegoxydation einer Isopropylgruppe aus einer Seitenkette denken.

Auch bei der Oxydation von Kryptosterin und von seinem Benzoat entstehen Säuren, die weniger C-Atome enthalten als das Ausgangsmaterial. So erhielten wir aus Kryptosterinbenzoat eine *gelbe* Säure $C_6H_5CO.O.C_{29}H_{43}O_4$ oder $.C_{28}H_{41}O_4$. Da das UV-Spektrum das gleiche Maximum besitzt, wie das des Triketons aus Dihydrokryptosterin, darf man wohl annehmen, daß das gleiche chromophore System wie dort entstanden ist. Diese Säure zeigt gegen Permanganat, Brom und Tetranitromethan gesättigten Charakter. Die reaktionsfähige Doppelbindung ist also von der Oxydation betroffen worden. Der schön krystallisierte Methylester beweist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe, und wenn man die Formel auflöst, gelangt man zu einer Monocarbonsäure, die vier Ringe mit *einer* (passiven) Doppelbindung enthält. $2CH_2$-Gruppen sind in Carbonyl übergeführt; die benzoylierte OH-Gruppe ist noch vorhanden. Die durch Verseifung des Benzoatesters gewonnene Säure stimmt am besten auf die Formel $C_{28}H_{42}O_5$, sie würde der Abspaltung von 2 C-Atomen bei der Oxydation von Benzoyl-kryptosterin entsprechen.

Diese Oxysäure ließ sich mit Chromsäure zu einer Triketosäure $C_{28}H_{40}O_5$ oxydieren, die wir auch, wiewohl in sehr geringer Ausbeute, aus den Produkten der direkten Oxydation von Kryptosterin isolieren konnten. Die geschilderten Beobachtungen, die bei der Fortsetzung der Untersuchung nachgeprüft werden, könnten auf das Vorliegen einer Seitenkette $-\overset{|}{C}=CH-CH_3$ oder $H_3C-\overset{|}{C}=CH_2$ im Kryptosterin und damit auf eine nahe Verwandtschaft mit dem isomeren *Lupeol* $C_{30}H_{50}O$ hindeuten[1]).

Wir haben das Kryptosterin auch mit *Osmiumtetroxyd-Wasserstoffperoxyd* nach Criegee[2]) oxydiert. Dabei wurde eine schön krystallisierte Säure in etwa 20-proc. Ausbeute erhalten, deren Analysen nur mit einer Formel $C_{25}H_{40}O_3$ (weniger gut mit $C_{24}H_{38}O_3$) in Einklang zu bringen sind. Auf diese Formel stimmen auch die Werte für den Methylester. Unsere Bemühungen, die abgespaltenen C-Atome als einheitliche Verbindung zu fassen, sind vergeblich gewesen, so daß ein Zerfall dieses Bestandteils der Molekel anzunehmen ist. Die Säure zeigt noch die tiefgelbe Farbreaktion des Kryptosterins nach Liebermann; sie dürfte daher noch eine Doppelbindung und vielleicht eine OH-Gruppe enthalten. Dann wären auch die 4 Ringe noch vorhanden und der Verlust an C-Atomen ginge auf Kosten einer Seitenkette. Es fällt freilich schwer, bezüglich der aktiven Doppelbindung einen Zusammenhang mit den bei der Chromsäureoxydation erhaltenen Ergebnissen herzustellen und wir wollen vorläufig die Diskussion der Säure $C_{25}H_{40}O_3$ zurückstellen.

Die Oxydation von *Lanosterin* mit Osmiumtetroxyd-Wasserstoffperoxyd ergab ebenfalls eine Säure $C_{25}H_{40}O_3$. Obwohl wir den Schmelzpunkt der isomeren Säure aus Kryptosterin nicht ganz erreicht haben, sprechen doch die gleichen Drehwerte der Säuren, sowie die Identität von Schmelzpunkt und Drehwert der Methylester dafür, daß die beiden Säuren identisch sind. Der definitive Beweis wäre noch durch Vergleich weiterer Derivate zu führen.

---

[1]) Vgl. Ruzicka u. Rosenkranz, Helv. **23**, 1311 (1940).
[2]) A. **522**, 75 (1936).

Versuche.

Kryptosterin-hydrochlorid.

1 g Kryptosterin wird in 40 ccm trockenem Chloroform gelöst und bei aufgesetztem Rückflußkühler wird ein trockener Chlorwasserstoffstrom 1 Stunde lang eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde das Reaktionsprodukt aus Aceton-Methanol krystallisiert. Schmelzp. 166—168° (Zers.). Die Substanz ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Durch dreimalige Umkrystallisation ließ sich der Schmelzpunkt auf 168—170° bringen. Ausbeute 95 Proc.

Das Hydrochlorid ist leicht löslich in Petroläther, Essigester und Aceton, schwer löslich in den Alkoholen. Bei längerem Umkrystallisieren, vor allem aus höhersiedenden Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, wird der Schmelzpunkt niedriger und unschärfer.

4,487 mg Subst.: 1,22 mg AgCl.

$C_{30}H_{51}OCl$ (462) Ber. Cl 7,6 Gef. Cl 6,73.

Spez. Drehung: 17,1 mg in 2 ccm Chloroform, 1 dm;

$$\alpha = +\,0{,}37^{0};\ [\alpha]_D^{20} = +\,43{,}2^{0}.$$

Kryptostendiol.

1 g Kryptosterin-hydrochlorid wurde in der Mischung von 50 ccm Methanol und 20 ccm Benzol und einigen Tropfen Wasser gelöst. Dann wurde feuchtes Silberoxyd (aus 1 g Silbernitrat) hinzugefügt. Die Suspension wurde 48 Stunden auf der Maschine geschüttelt, die Lösungsmittel i. V. verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Krystallisation aus Aceton, in dem die Nebenprodukte sehr leicht löslich sind, ergibt 750 mg des Diols, das nach einmaliger Umkrystallisation zur Weiterverarbeitung verwandt wurde. Das reine Diol schmilzt bei 161—163° und bildet breite unregelmäßige Nadeln. Ausbeute 75—85 Proc.

4,322 mg Subst.: 12,840 mg CO_2, 4,62 mg H_2O (bei 80° i. V. getr.).

$C_{30}H_{52}O_2$ (444) Ber. C 81,01 H 11,79
Gef. 81,03 11,95.

Spez. Drehung: 18,4 mg in 2 ccm Chloroform, 1 dm;

$$\alpha = +\,0{,}35^{0};\ [\alpha]_D^{20} = +\,38{,}2^{0}.$$

Kryptostendion.

600 mg Kryptostendiol wurden in 75 ccm stabilem Eisessig gelöst und bei einer Temperatur von 40—45° tropfenweise im Verlaufe von einer Stunde unter mechanischem Rühren mit einer Lösung von 400 mg Chromsäure in 20 ccm 90-proc. Eisessig versetzt. Dann wurde $^1/_2$ Stunde lang auf 55° erwärmt, mit SO_2 reduziert, angesäuert und noch heiß in 200 ccm Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt schied sich zunächst amorph ab, krystallisierte jedoch nach Stehen über Nacht. Es wurde abgesaugt und zweimal aus Methanol umkrystallisiert; Schmelzp. 143—146°. Filtration durch eine Aluminiumoxydsäule erhöhte den Schmelzpunkt auf 148 bis 151° und nach weiterer mehrfacher Umkrystallisation aus Aceton und Methanol wurde der konstante Schmelzpunkt von 154—156° erhalten. Die Reinigung der Substanz ist sehr verlustreich. Das Diketon krystallisiert aus Benzol in Nadeln, aus Methanol und Aceton in glasklaren Prismen. Gegen Tetranitromethan ist es stark ungesättigt. Enol-Reaktion wird nicht gegeben.

3,729, 4,537 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 10,971, 13,355 mg CO_2; 3,723, 4,46 mg H_2O.

$C_{30}H_{48}O_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (449)	Ber.	C 80,11	H 11,00
$C_{30}H_{48}O_2$ (440)	„	„ 81,74	„ 10,99
	Gef.	„ 80,24, 80,28	„ 11,17, 11,00.

Spez. Drehung: 22 mg in 3 ccm Chloroform, 1 dm;

$$\alpha = -0{,}08°; \quad [\alpha]_D^{23} = -0{,}58°.$$

Kondensationsprodukt von Kryptostendion und Hydrazin.

80 mg Diketon wurden in 3 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 0,06 ccm 50-proz. Hydrazinhydrat 6 Stunden gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgesaugt und getrocknet. Das Kondensationsprodukt wurde in Benzol heiß gelöst und nach Zugabe von Methanol krystallisierte es in feinen Nadeln aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde der konstante Schmelzp. von 282—284° (Zers.) erreicht.

4,382 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 13,240 mg CO_2, 4,40 mg H_2O.

$C_{30}H_{48}N_2$ (436)	Ber.	C 82,48	H 11,09
	Gef.	„ 82,41	„ 11,24.

Abspaltung von Chlorwasserstoff
aus Kryptosterinhydrochlorid.

1 g Kryptosterin-hydrochlorid wurde mit 100 ccm 3-proz. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang gekocht. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgefällt und abgesaugt. Die nach dem Trocknen erhaltene Substanz wurde durch einstündiges Kochen in 10 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert und wiederum mit Wasser gefällt und abgesaugt. Durch Krystallisation aus Aceton ließ sich eine gute Reinigung erreichen. Neunmaliges Umkrystallisieren ergab unregelmäßige Blättchen von *Isokryptosterinacetat*, die bei 159—161° konstant schmolzen.

3,795 mg Subst. (bei 80° i. H. V. getr.): 11,485 mg CO_2, 3,82 mg H_2O.

$C_{33}H_{52}O_2$ (468)	Ber.	C 82,05	H 11,19
	Gef.	„ 82,54	„ 11,26.

Spez. Drehung: 37,9 mg in 2 ccm Chloroform;

$$l = 99{,}7 \text{ mm}, \alpha = +0{,}64^0, [\alpha]_D^{23} = +33{,}7^0.$$

20 mg des Acetats wurden in 3 ccm 3-proz. methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden gekocht. Das Verseifungsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Krystallisation aus Methanol-Aceton ergab das isomere Kryptosterin in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Krystallform und Löslichkeitseigenschaften sind denen des Kryptosterins ähnlich.

1 g Kryptosterin-hydrochlorid wurde mit 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 90 ccm abs. Äthylalkohol $6^1/_2$ Stunden gekocht. Das ausgefällte Reaktionsprodukt wurde durch Kochen in 12 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Häufiges Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol und Aceton ergab bei 160° schmelzende Blättchen, die mit den obigen identisch waren. Die Ausbeute war auch bei dieser Reaktion sehr schlecht.

Oxydation von Kryptosterin-hydrochlorid.

0,5 g Hydrochlorid wurden in 100 ccm stabilem Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 400 mg CrO_3 in 20 ccm 90-proz. Eisessig tropfenweise im Verlauf von 1 Stunde bei 45° versetzt. Nach 20 Minuten trat völlige Lösung ein. Es wurde dann noch eine weitere halbe Stunde auf 55° erwärmt und nach Reduktion der überschüssigen Chromsäure in Wasser gegossen. Die Reaktionslösung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und das bereits auf anderem Wege[1]) erhaltene Chlorketon aus Methanol krystallisiert. Nach einmaliger Umkrystallisation wurde ein Schmelzp. von 130—133° erhalten.

Oxydation von Dihydro-kryptosterin.

a) *Kryptostendion.* 0,5 g Dihydro-kryptosterin werden in 50 ccm stabilem Eisessig gelöst und unter mechanischer

[1]) A. 529, 81 (1937).

Rührung bei 70° im Verlaufe von 1 Stunde mit einer Lösung von 0,5 g CrO_3 in 20 ccm 90-proc. Eisessig tropfenweise versetzt. Im Verlaufe der zweiten halben Stunde wird die Temperatur langsam auf 80° gesteigert. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde weiter erhitzt und die Reaktionslösung dann in Wasser gegossen. Die Substanz flockt auch nach längerem Stehen nicht aus und wird deswegen ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Natronlauge von sauren Bestandteilen befreit, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers bleiben 360 mg Neutralteile, von denen aus Methanol nach längerem Reiben 35 mg krystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 144 bis 146° konstant. Die Substanz krystallisiert in dünnen unregelmäßigen Blättchen, gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung und bei der Liebermann-Reaktion eine wesentlich schwächere Gelbfärbung als Kryptosterin.

4,308 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 12,925 mg CO_2, 4,35 mg H_2O.

$C_{30}H_{48}O_2$ (440)	Ber.	C 81,74	H 11,01
	Gef.	„ 81,82	„ 11,30.

Aus den Mutterlaugen der Krystallisation scheidet sich nach dem Einengen eine geringe Menge Kryptostenon aus.

b) *Säure* $C_{27}H_{40}O_2$. 1,2 g Dihydro-kryptosterin wurden in 100 ccm stabilem Eisessig gelöst und unter mechanischer Rührung bei 80—85° im Verlaufe von 2 Stunden mit einer Lösung von 2 g CrO_3 in 40 ccm 90-proc. Eisessig tropfenweise versetzt. Daraufhin wurde die Lösung mit SO_2 reduziert und in Wasser gegossen. Nach einigem Stehen wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Nachdem die Essigsäure entfernt war, färbten sich die Laugen intensiv rot. Aus den alkalischen Auszügen schied sich nach mehrstündigem Stehen ein Na-Salz in gleichmäßigen Nadeln ab. Die Krystalle wurden abzentrifugiert, mit verdünnter Lauge gewaschen, wieder zentrifugiert und abgesaugt, da sie durch Zentrifugieren nicht farblos zu erhalten waren. Auf dem Filter ließen sich die Krystalle mit einem Tropfen Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen wurden 30 mg farbloses Salz erhalten.

Die krystallinen Na-Salze wurden in Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure wurde in Äther aufgenommen und der Äther getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Säure aus Methanol dreimal umkrystallisiert, wobei der konstante Schmelzpunkt von 195° erhalten wurde. Die Säure krystallisiert in langen Nadeln. Auch aus Eisessig läßt sie sich gut in Nadeln krystallisieren. Mit $C(NO_2)_4$ entsteht keine Gelbfärbung und die Liebermann-Burchard-Reaktion ist negativ.

3,743 mg Subst.: 11,190 mg CO_2, 3,38 mg H_2O.

$C_{27}H_{40}O_2$ (396)	Ber.	C 81,74	H 10,19
$C_{26}H_{38}O_2$ (382)		„ 81,6	„ 10,0
	Gef.	„ 81,53	„ 10,1.

Auch die Formel $C_{28}H_{42}O_2$ (C = 81,95, H = 10,24) kommt allenfalls in Betracht.

c) *Triketon* $C_{30}H_{46}O_3$. Die Neutralteile, die nach dem Abdampfen des Äthers erhalten werden, betragen etwa 40 Proc. der eingesetzten Substanz und geben eine geringe Krystallisation von Kryptostenon. Der Rest war nicht weiter zur Krystallisation zu bringen und wurde deshalb im Hochvakuum bei 0,01 mm destilliert. Bei 220—250° ging ein leicht gelbgefärbtes Destillat über, das in Alkohol aufgenommen und 1 Stunde lang mit alkoholischer Semicarbazid-Lösung gekocht wurde. Dabei schieden sich sehr bald gelbe Flocken aus, die nach dem Absaugen aus Äthanol–Benzol krystallisiert wurden Es bildeten sich gelbe kompakte Nadeln vom Schmelzp. 252 bis 254° (Zers.). Adsorption an Aluminiumoxyd brachte keine weitere Reinigung des *Semicarbazons*.

4,272 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 11,455 mg CO_2, 3,68 mg H_2O. — 3,904 mg Subst.: 0,291 ccm N_2.

$C_{31}H_{49}O_3N_3$ (507)	Ber.	C 72,73	H 9,7	N 8,22
	Gef.	„ 73,13	„ 9,65	„ 8,22.

100 mg des Semicarbazons wurden in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich das Keton ölig abschied. Es ließ sich mit Äther ausziehen und krystallisierte aus Methanol in breiten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°.

4,250 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 12,360 mg CO_2, 3,85 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_3$ (454)	Ber.	C 79,30	H 10,22
	Gef.	„ 79,32	„ 10,14.

Einwirkung von konz. Alkali auf das Triketon.

50 mg des Triketons wurden mit 5 ccm 10-proz. methylakoholischer Kalilauge aufgekocht. Beim Erkalten schieden sich Nadeln ab. Nach 4-tägigem Stehen vermehrte sich die Abscheidung nicht mehr und wurde abgesaugt. Die Substanz läßt sich aus Benzol-Methanol in Nadeln krystallisieren, die bei 231—232° konstant schmolzen.

3,508 mg Subst. (bei 130° i. Hochv. getr.): 10,258 mg CO_2, 3,232 mg H_2O.

$C_{30}H_{46}O_3$ (454)	Ber.	C 79,30	H 10,22
	Gef.	„ 79,75	„ 10,31.

Oxydation von Kryptosterinbenzoat.

1 g Kryptosterinbenzoat wird in 100 ccm stabilem Eisessig suspendiert und bei einer Temperatur von 50—55° im Verlaufe einer Stunde mit einer Lösung von 2 g CrO_3 in etwas Wasser und 25 ccm Eisessig versetzt. Nach dieser Zeit ist das Kryptosterinbenzoat in Lösung gegangen. Das Reaktionsgemisch bleibt noch 1 Stunde bei der gleichen Temperatur und wird dann nach Zugabe von wenig schwefliger Säure durch Wasser gefällt. Nach dem Trocknen werden die ausgefällten Säuren in Äther aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die sehr schleimigen Natriumsalze, die sich auch nach längerem Stehen im Scheidetrichter nicht vom Äther getrennt haben, lassen sich durch kurzes Zentrifugieren abtrennen. Die wäßrige Schicht ergibt nach dem Ansäuern 700—800 mg gelblicher Säure, von der aus Eisessig 300 mg krystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 190 und 200°. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus Essigester, Dioxan, Methanol und Eisessig krystallisiert (auch durch Extraktion mit absolutem Äther aus der Hülse läßt sich eine schöne Krystallisation erreichen), jedoch konnte auch nach öfterem Umkrystallisieren kein scharfer Schmelzpunkt erreicht werden. Aus Essigester krystallisiert, schmolz die Substanz bei 210 bis 220°, aus Eisessig erniedrigte sich der Schmelzpunkt auf 197

bis 200°. Zur Weiterverarbeitung ist die Substanz jedoch nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig, aus dem sie in schönen, schwach gelben Blättchen erscheint, genügend rein. Ausbeute 33 Proc.

Methylester der gelben Säure. Die Säure wird in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Nach 3-stündigem Stehen wird der Äther abgedampft, wobei sich der Ester in feinen Nadeln abscheidet. Zweimalige Umkrystallisation aus Eisessig oder Benzol–Methanol erhöht den Schmelzpunkt auf 191—192°. Die Substanz ist schwach gelb und behielt die Farbe auch nach Filtration durch Aluminiumoxyd. Mit Permanganat, Brom und Tetranitromethan ist keine Doppelbindung nachweisbar. Die Liebermann-Burchardsche Farbreaktion ist anders als die des Kryptosterins, nämlich gelb-orange — langsam rötlich werdend. Wurde die Substanz aus Essigester krystallisiert, so wurde der Schmelzpunkt ähnlich wie bei der freien Säure etwas höher, aber unschärfer. Er lag dann bei 190—199°. Auf die Verbrennung hat diese Tatsache aber keinen Einfluß, da aus Eisessig krystallisierter Ester die gleichen Werte zeigte, wie die aus Essigester gewonnene Substanz.

4,270, 4,398, 4,528, 4,393 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 11,760, 12,090, 12,460, 12,080 mg CO_2; 3,16, 3,28, 3,33, 3,23 mg H_2O — 4,268, 5,163 mg Subst.: 1,22, 1,54 ccm 0,0338 n-$Na_2S_2O_3$.

	$C_{36}H_{48}O_6$ (576)		
Ber.	C 74,95	H 8,4	OCH_3 5,4
	$C_{35}H_{46}O_6$ (562)		
Ber.	C 74,7	H 8,3	OCH_3 5,5
Gef.	„ 75,11, 74,97, 75,05, 75,00	„ 8,28, 8,35, 8,23, 8,23	„ 5,2, 5,0.

Oxydiketocarbonsäure $C_{28}H_{42}O_5$. 3-stündige Verseifung mit 3-proc. methylalkoholischer Kalilauge bildet aus der Benzoatsäure, sowie aus deren Ester die freie Säure. Sie krystallisiert aus Essigester und Eisessig in schwach gelben Nadeln bzw. Blättchen, die bei 201—203° schmelzen. Die Säure ist ebenso wie die Benzoatsäure vollkommen gesättigt. Zur Analyse muß sehr sorgfältig getrocknet werden, da die Säure hartnäckig Lösungsmittel festhält; erst nach 6-stündigem Trocknen bei 140° i. Hochv. wurden übereinstimmende Werte erhalten.

4,330, 4,178 mg Subst. (bei 140—155° i. Hochv. getr.): 11,635, 11,225 mg CO_2, 3,56, 3,43 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O_5$ (458)	Ber.	C 73,30	H 9,26
$C_{27}H_{40}O_5$ (444)	,,	,, 73,0	,, 9,1
	Gef.	,, 73,29, 73,27	,, 9,20, 9,18.

13,0 mg Subst. verbrauchen 1,37 ccm 0,02071 n-NaOH.
Molekulargew.: Gef. 458.

Veresterung mit Diazomethan ergab den *Methylester* der Säure, der aus Methanol in gelben, weichen Nadeln vom Schmelzp. 176—177° krystallisiert.

Triketocarbonsäure-methylester. 50 mg Säure wurden in 5 ccm stabilem Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 25 mg Chromsäure in 1 ccm Eisessig versetzt. Dann wurde $2^1/_2$ Stunden auf 50° erwärmt, reduziert, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Die Säure wurde in Äther gelöst, mit Diazomethan verestert und nach einigen Stunden aus Methanol krystallisiert. Der Ester kommt aus diesem Lösungsmittel in spitz zulaufenden Blättchen von gelber Farbe. Schmelzp. 155°. Mischschmelzpunkt mit dem Ester der aus Kryptosterin durch Oxydation gewonnenen Säure ohne Depression.

Zu dieser Reaktion wurde 1 g Kryptosterin in 100 ccm Eisessig bei 80° unter Rühren mit einer Lösung von 2 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig versetzt. Nach 3 Stunden wurde das überschüssige Oxydationsmittel entfernt, mit Wasser gefällt und abgesaugt. Das Oxydationsprodukt wurde in Äther gelöst und mit 1 n-Natronlauge ausgezogen. Es fielen schwer lösliche Natriumsalze aus, die jedoch nicht krystallisierten. Sie wurden abgesaugt, die Säuren durch Ansäuern in Freiheit gesetzt und mit Diazomethan verestert. Der Ester krystallisiert aus Methanol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 154—155°.

3,567 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 9,623 mg CO_2, 2,760 mg H_2O.

$C_{29}H_{42}O_5$ (470)	Ber.	C 73,95	H 9,0
$C_{28}H_{40}O_5$ (456)	,,	,, 73,62	,, 8,85
	Gef.	,, 73,58	,, 8,66.

Oxydation von Kryptosterin mit H_2O_2–OsO_4.

1 g Kryptosterin wird in absolutem, peroxydfreiem Äther gelöst und mit ätherischer Hydroperoxydlösung versetzt. Um

eine bleibende Oxydationswirkung zu erzielen, waren pro Mol Kryptosterin etwa 16 Mol Hydroperoxyd nötig. Den zum Auflösen des Ausgangsmaterials benötigten Äther bemißt man so, daß zweckmäßig das gesamte Lösungsmittel 150—160 ccm beträgt. In konzentrierterer Lösung verläuft die Reaktion in anderer Richtung, wie weiter unten gezeigt wird.

Die Lösung wird mit einer Auflösung von 100 mg Osmiumtetroxyd in etwas Äther versetzt, worauf sie sich nach kurzer Zeit rötlich, dann gelbbraun färbt. Das Reaktionsgemisch wird nun 40 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird mit $^n/_1$-Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt, wobei die dunkel gefärbte Osmiumsäure in die Lauge geht. Die vereinigten Laugenauszüge werden nochmals mit Äther gewaschen und nach dem Abtrennen des Äthers mit verdünnter Salzsäure zur kongosauren Reaktion gebracht. Dabei färbt sich die Lösung sehr stark dunkel, und die organische Säure fällt aus. Durch Erwärmen mit etwas Perhydrol wurde sie entfärbt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Mehrfache Umkrystallisation aus Eisessig oder Dioxan ergab die reine Säure vom Schmelzp. 260—261° in langen breiten Nadeln. Sollte die Substanz noch nicht ganz weiß sein, so läßt sie sich auch aus perhydrolhaltigem Eisessig umkrystallisieren. Die Säure ist gesättigt gegen Kaliumpermanganat und Tetranitromethan und gibt bei der Liebermannschen Farbreaktion eine gelbe Färbung.

2,848, 4,488, 4,270 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 8,046, 12,659, 12,075 mg CO_2; 2,500, 4,138, 4,065 mg H_2O.

$C_{35}H_{40}O_2$ (388)	Ber.	C 77,24	H 10,41
	Gef.	„ 77,05, 76,93, 77,12	„ 9,82, 10,31, 10,65.

24,5, 16,9 mg Subst.: 3,00, 2,09 ccm 0,0202 n-NaOH.

Molekulargew.: Gef. 405, 400.

Spez. Drehung 13,9, 11,7 mg Subst. in 2 ccm Chloroform, 1 dm;

$\alpha = +0{,}36°,\ +0{,}33°;\ [\alpha]_D = +51{,}8°,\ 51{,}6°.$

Methylester. 70 mg der Säure wurden in Äther-Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung einige Stunden stehen gelassen. Der Ester krystallisiert aus Eisessig in kurzen

Stäbchen, aus Methanol in langen Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°.

3,763, 3,258 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 10,626, 9,265 mg CO_2, 3,482, 3,202 mg H_2O.

$C_{30}H_{42}O_3$ (402)	Ber.	C 77,61	H 10,52
	Gef.	„ 77,01, 77,56	„ 10,36, 11,00.

Reaktion in konzentrierter Lösung.

Wurde die Reaktion in konzentrierterer Lösung, in 65 ccm Äther (insgesamt) mit 4 Mol Hydroperoxyd pro Mol Kryptosterin und nur der halben Menge Osmiumtetroxyd, also 50 mg ausgeführt, so schieden sich beim Stehen an der Gefäßwand dicke Krystalle ab, von denen die Lösung nach beendeter Reaktion abgegossen wurde. Diese Krystalle wurden 1-mal aus Eisessig umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzp. von 138 bis 140° ergab. Darauf wurde die Substanz in Äther aufgenommen und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern, Absaugen und Trocknen krystallisierte die Säure wieder mit dem Schmelzp. 138—139°, der sich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig auf 150—152° erhöhte. Auch diese Säure ist gegen Kaliumpermanganat und Tetranitromethan gesättigt und zeigt eine Liebermann-Reaktion, die von Gelb langsam nach Gelbgrün übergeht.

4,133 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 11,749 mg CO_2, 3,916 mg H_2O.

$C_{30}H_{42}O_3$ (402)	Ber.	C 77,53	H 10,56
	Gef.	„ 77,53	„ 10,60.

Zur Abgrenzung von der anderen Säure bedarf es noch schärferer Kennzeichnung der Unterscheidungsmerkmale.

Aufarbeitung des neutralen Teiles.

Die neutralen Ätherlösungen, aus denen die sauren Produkte ausgeschüttelt waren, wurden mehrfach mit Wasser gewaschen und eingedampft. Es hinterblieben etwa 50 Proz. der eingesetzten Substanz als graues Pulver, das aus Aceton zunächst amorph kam, nach einigen Stunden jedoch in rechtwinkligen Dreiecken durchkrystallisierte. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Aceton oder Aceton-Methanol wurde die Substanz schließlich rein weiß mit dem Schmelzp. 138—140° erhalten. Mischschmelzpunkt mit Kryptosterin zeigte eine Depression von 15°. Gegen Tetranitromethan ist sie gesättigt. Von verdünnter Kaliumpermanganatlösung werden einige Tropfen sehr langsam entfärbt. Die Liebermann-Reaktion ist gelb, langsam grün werdend.

3,450 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 10,257 mg CO_2, 3,513 mg H_2O.

$C_{29}H_{48}O_2$ (428)	Ber.	C 81,23	H 11,30
$C_{30}H_{50}O_2$ (442)	„	„ 81,37	„ 11,31
	Gef.	„ 81,01	„ 11,39.

Durch 2-stündiges Kochen mit alkoholischer Semicarbazidlösung wurde das Semicarbazon dargestellt. Das ausgefällte Reaktionsprodukt, das einen Schmelzp. von 190—195° besaß, war in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Oxydation von Lanosterin mit OsO_4-H_2O_2.

Das angewandte Lanosterin war durch wiederholte Umkrystallisation von Isocholesterinacetat[1]) und nachfolgende Verseifung erhalten. Die Oxydation wurde zunächst ebenso wie beim Kryptosterin ausgeführt und ergab bei einem Ansatz von 1 g 50 mg Säure. Wurde die Reaktion mit größeren Mengen an OsO_4 angesetzt, so stieg die Ausbeute an Säure. Bei äquimolaren Mengen betrug sie 30 Proc. Die Säure wurde wegen Substanzmangel nur bis zum Schmelzp. 255—256° umkrystallisiert und ergab mit der Säure aus Kryptosterin einen Mischschmelzpunkt von 255—256°, also ohne Depression.

3,729 mg Subst. (bei 70° i. V. getr.): 10,641 mg CO_2, 3,568 mg H_2O.

$C_{25}H_{40}O_3$ (388)	Ber.	C 77,24	H 10,41
	Gef.	„ 77,82	„ 10,70.

Spez. Drehung: 19,1, 13,2 mg Subst. in 2 ccm Chloroform, 1 dm;

$$\alpha = +\,0{,}48°,\ +\,0{,}35°;\ [\alpha]_D^{22} = +\,50{,}5°,\ +\,53{,}2°.$$

Methylester. Die Veresterung wurde mit Diazomethan in Äther-Methanol vorgenommen. Der Ester schmolz konstant bei 154—155°; Mischschmelzpunkt mit dem Ester der Säure aus Kryptosterin bei 154—155°.

Ozonisation von Kryptosterin.

1 g Kryptosterin wurde in 45 ccm Cyclohexan gelöst und bis zur Sättigung ozonisiert. Das ausgefallene Ozonid wurde abgesaugt und in Eisessig mit Pt-Katalysator hydriert. Die Lösung wurde daraufhin der Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat nach Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ mit Wasserdampf erneut destilliert. Im Destillat ließen sich mit Dinitrophenylhydrazin außerordentlich geringe Mengen von roten Nadeln vom Schmelzp. 123° ausfällen, die nicht näher identifiziert werden konnten. Der Destillationsrückstand wurde mit Sodalösung ausgezogen und die darin enthaltenen Säuren nach dem Ansäuern auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt aus Eisessig lag bei 256—258° und der der Mischung

[1]) Für die Überlassung von „Isocholesterin" sind wir der Firma C. F. Boehringer u. Söhne, Mannheim zu Danke verpflichtet.

mit der Säure, die durch Osmiumtetroxyd-Oxydation gewonnen war, bei 257—259°. Auch dem äußeren Ansehen nach waren die Krystalle mit denen der Säure vom Schmelzp. 261° identisch.

Wasserabspaltung aus Dihydrokryptosterin.

400 mg Dihydrokryptosterin wurden mit 500 mg Bortrioxyd vermischt und im Hochvakuum bei 0,02 mm und einer Badtemperatur von 340—360° destilliert. Bei 240—258° ging ein in Äther leicht lösliches Öl über. Es ließ sich aus Aceton-Methanol umkrystallisieren und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 141—142°. Die Mischung mit dem Ausgangsmaterial schmolz bei 118—122°. Die Verbindung, *Kryptostadien*, ist ungesättigt gegen Tetranitromethan und Kaliumpermanganat und zeigt eine Liebermann-Burchardsche Farbreaktion von Rosaviolett nach Grün umschlagend.

3,957 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 12, 715 mg CO_2, 4,348 mg H_2O.

$C_{30}H_{50}$ (410)	Ber.	C 87,72	H 12,28
	Gef.	„ 87,64	„ 12,29.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig ergab eine bei 69—70° schmelzende Verbindung, deren Analyse ebenfalls zur Formel $C_{30}H_{50}$ führt und die somit einen isomeren Kohlenwasserstoff darstellt. Es scheint eine Umlagerung erfolgt zu sein.

3,953 mg Subst.: 12,724 mg CO_2, 4,284 mg H_2O.

$C_{30}H_{50}$ (410)	Ber.	C 87,72	H 12,28
	Gef.	„ 87,79	„ 12,13.

Über den aeroben Phosphatbedarf der Hefe.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Pasteur'schen Reaktion;

von *Feodor Lynen.*

Mit 6 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 27. Oktober 1940.)

Wie Wieland und Mitarbeiter[1]) gezeigt haben, wird Alkohol von verarmter Hefe in Gegenwart von Sauerstoff rasch verbraucht. Die Analyse dieser Oxydation ergab, daß der größte Teil des Alkohols zu CO_2 und H_2O verbrannt wird; daneben aber konnten stets Essigsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure als Zwischenprodukte isoliert werden, was in dem von Wieland aufgestellten Abbauschema seine Erklärung fand. Der *Alkohol* wird demzufolge zunächst zu *Acetaldehyd* und weiterhin zu *Essigsäure* dehydriert, die mit einer zweiten Molekel Essigsäure zusammen unter Entzug von Wasserstoff in *Bernsteinsäure* übergeht. Von der Bernsteinsäure führt der Abbau dann über *Fumarsäure*, *Äpfelsäure*, *Oxalessigsäure* und *Brenztraubensäure* schließlich zurück zum *Acetaldehyd*, der von neuem dem Cyclus der Dehydrierungen, Hydratisierung und Decarboxylierungen unterliegt. Lynen und Neciullah[2]) haben dagegen angenommen, daß die *Essigsäure* in der Hefe im wesentlichen einem andersartigen Abbau unterliegt, welcher in der durch aldolartige Kondensation aus Essigsäure und *Oxalessigsäure* gebildeten *Citronensäure*[3]) seinen Ausgang nimmt und über *cis-Aconit-*

---

[1]) H. Wieland u. O. B. Claren, A. **492**, 183 (1932); H. Wieland u. R. Sonderhoff, A. **499**, 213 (1932); H. Wieland u. F. Wille, A. **503**, 70 (1933); **515**, 260 (1935).

[2]) A. **541**, 203 (1939).

[3]) Unter geeigneten Versuchsbedingungen kann die Citronensäure beim Abbau der Essigsäure gefaßt werden, vgl. H. Wieland u. R. Sonderhoff, Anm. 1; R. Sonderhoff u. M. Deffner, A. **536**, 36 (1938); R. Sonderhoff u. H. Thomas, A. **530**, 195 (1937).

säure, *Isocitronensäure*, *Oxalbernsteinsäure*, *α-Ketoglutarsäure*, *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure*, *Äpfelsäure* schließlich zu *Oxalessigsäure* führt, welche von neuem die Kondensation mit Essigsäure eingeht.

Auf Grund der Tatsache, daß der *Phosphorsäure* im desmolytischen Geschehen der Zelle eine immer steigende Bedeutung zukommt [1]), erschien es interessant durch Phosphatbilanzen an lebender Hefe festzustellen, ob bei der Verbrennung von Alkohol nicht auch Phosphorsäure irgendwie beteiligt ist.

An gärender Hefe sind derartige Untersuchungen von Lewitow [2]), Mac Farlane [3]), Kruyk und Klingmüller [4]), sowie Mirski und Wertheimer [5]) ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, daß die Gärung in der lebenden Hefezelle wie in den zellfreien Säften unter Mitwirkung der Phosphorsäure verläuft. In der Arbeit von Mirski und Wertheimer findet sich außerdem auch ein kurzer Hinweis darauf, daß es anscheinend in der Hefezelle Phosphatveränderungen gibt, die mit der Atmung verkuppelt sind.

In der vorliegenden Untersuchung werden nur die Änderungen im säurelöslichen Phosphat, d. h. in dem bei der Behandlung mit 4-proc. Trichloressigsäure in Lösung gehenden Anteil der Hefezelle berücksichtigt.

Die Versuche wurden zu diesem Zweck durch Zugeben von eiskalter 20-proc. Trichloressigsäure gestoppt und auf 25 bzw. 50 ccm mit Wasser verdünnt. Die Menge Trichloressigsäure wurde dabei so gewählt, daß die Endkonzentration 4 Proc. betrug. Die Zelltrümmer wurden nach gründlichem Durchschütteln abzentrifugiert und ein aliquoter Teil der klaren überstehenden Lösung zu den Bestimmungen verwendet.

Diese erfolgten teils nach Martland und Robison [6]), teils nach Lohmann und Jendrassik [7]). Die in den Tabellen angegebenen PO_4'''-Werte beziehen sich jeweils auf 1 g frische Hefe.

---

[1]) Außer bei Gärung und Glycolyse, bei denen es ja schon lange bekannt ist, konnte neuerdings eine Beteiligung der Phosphorsäure auch bei der Dehydrierung von Brenztraubensäure durch Milchsäurebakterien [F. Lipmann, Enzymol. **4**, 65 (1937); Nature (London) **143**, 281 (1939)] und tierische Gewebe [I. Banga, S. Ochoa u. R. A. Peters, Bioch. J. **33**, 1980 (1939)] nachgewiesen werden.

[2]) Bio. Z. **284**, 86 (1936).

[3]) Bio. J. **30**, 1369 (1936); **33**, 565 (1939).

[4]) Bio. Z. **300**, 343 (1939). [5]) Enzymol. **7**, 58 (1939).

[6]) Bio. J. **20**, 848 (1926).

[7]) Bio. Z. **178**, 419 (1926); **194**, 306 (1928); **202**, 466 (1928).

Zu den Versuchen wurden Branntweinhefe von der Sinner A.-G. Karlsruhe-Grünwinkel (Marke „Blitz") und Löwenbräubierhefe benutzt. Zur Verarmung an Inhaltsstoffen wurde die Hefe längere Zeit in wäßriger Suspension unter Sauerstoff geschüttelt. Die verarmte Hefe wurde außerdem meist 1-mal mit Wasser (10 ccm H_2O pro 1 g Hefe) gewaschen, bevor sie zum Versuch kam. Die Experimente wurden in Erlenmeyerkolben ausgeführt, die im Wasserbad bei kontanter Temperatur geschüttelt wurden. Bei den anaeroben Versuchen kam hochgereinigter Stickstoff in Anwendung.

Zunächst wurde der Verarmungsprozeß der Hefe näher studiert. Das in der ruhenden Hefe zu Beginn des Schüttelns unter Sauerstoff anwesende anorganische Phosphat fällt in der ersten Zeit, in der die Hefe noch eine große Atmungsfähigkeit besitzt auf einen kleineren Wert, um dann im weiteren Verlauf der Verarmung bei gleichzeitig schwindender Atmung wieder zuzunehmen (Tab. I). Verarmungsgrad und Phosphatkonzentration gehen also weitgehend parallel.

Wird zu einer derartig verarmten Hefe, deren Sauerstoffverbrauch auf einen sehr kleinen Wert gefallen ist, Alkohol zugefügt, und das Schütteln unter Sauerstoff fortgesetzt, dann setzt die Atmung augenblicklich wieder kräftig ein.

So war z. B. bei einer durch 5-stündiges Schütteln unter Sauerstoff verarmten Hefeprobe (Tab. Ib) der Sauerstoffverbrauch pro 1 g Frischhefe in 10 Minuten, vor Zugabe des Alkohols 80 cmm, nach Zugabe desselben aber 934 cmm.

Gleichzeitig damit nimmt das anorganische Phosphat sehr schnell ab (Tab. II, Figur 1 u. 2). Wie aus dem Versuch c in Tab. II, der in Figur 1 graphisch dargestellt ist, hervorgeht, sind 2 Minuten nach Zugeben des Alkohols noch 79 Proc., nach 10 Minuten 49 Proc. und nach 30 Minuten nur mehr 37 Proc. des ursprünglich vorhandenen anorganischen Phosphats als solches zugegen. Da mit der Abnahme des anorganischen Phosphats ein Verbrauch an säurelöslichem Gesamtphosphat einhergeht, muß man annehmen, daß die Phosphorsäure in säureunlösliche Verbindungen eingebaut wird. Es treten also hier dieselben Erscheinungen auf wie bei der gärenden Hefe. Auch dort verschwindet anorganisches

Tabelle I.

a) 6 g Branntweinhefe in 60 ccm Suspension von Leitungswasser unter Durchleiten von O_2 geschüttelt. $T = 30°$. Zu den angegebenen Zeiten je 10 ccm zur PO_4-Bestimmung entnommen. In einer Probe der Hefesuspension wurde gleichzeitig die Sauerstoffaufnahme bei $T = 30°$ manometrisch bestimmt.

b) 20 g Hefe in 180 ccm Wasser suspendiert und in einer Roll-Flasche unter O_2 geschüttelt. $T = 25°$. Zu den angegebenen Zeiten je 10 ccm zur PO_4-Bestimmung und 1 ccm zur manometrischen Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs bei $T = 30°$ entnommen. c) 10 g Hefe in 90 ccm Wasser. $T = 25°$; wie b.

Versuch	a)		b)			c)			
Zeit	5′	3 h	0	2 h	5 h	0	30′	4 h 20′	7 h 45′
cmm O_2/1 g Hefe in 10′	440	100	—	167	80	—	—	—	—
mg anorg. PO_4'''	1,49	2,18	2,26	1,85	2,12	3,11	2,30	2,74	3,11
mg Gesamt-PO_4'''	3,80	4,70	5,43	4,95	4,62	4,63	3,82	4,89	5,79

Tabelle II

	a) Je 3 g Branntweinhefe (5 Std. lang verarmt, gewaschen) in 20 ccm Suspension. Gas: O_2; $T = 30°$.		b) Je 1 g Hefe ($5^1/_2$ Std. lang verarmt, gewaschen) in 10 ccm Suspension. Gas: Luft; $T = 30°$.		c) Je 1 g Hefe ($5^1/_2$ Std. lang verarmt, gewaschen) in 10 ccm Suspension. Gas: Luft; $T = 30°$.				d) Je 1 g Hefe ($7^3/_4$ Std. verarmt) in 10 ccm Suspension. Fortsetzung von c, Tab. I. Gas: O_2 $T = 25°$.	
Alkohol	—	$^m/_3$	—	$^m/_{10}$	—	$^m/_{10}$	$^m/_{10}$	$^m/_{10}$	—	$^m/_{10}$
Versuchsdauer	10′	10′	6′	6′	0′	2′	10′	30′	0	10′
mg anorg. PO_4'''	1,52	0,60	2,22	1,45	1,76	1,39	0,87	0,65	3,11	2,09
mg Gesamt-PO_4'''	—	—	5,05	4,22	4,12	3,88	3,22	2,47	5,79	5,12

Phosphat und wird im wesentlichen in einer Form gebunden, die durch Trichloressigsäure nicht löslich wird[1]).

Der rasche Verbrauch des anorganischen Phosphats bei der Gärung ist sicherlich auf die Dehydrierung des 3-Phosphoglycerinaldehyds

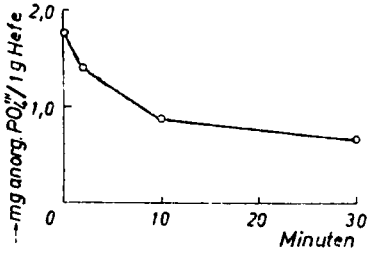


Fig. 1. *Verarmte Hefe mit Alkohol aerob.*
(Erläuterung vgl. Tab. II c.)

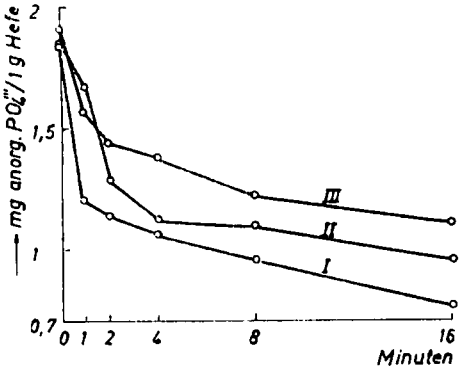


Fig. 2. *Branntweinhefe mit Glucose aerob und anaerob.*
Je 8 g Branntweinhefe ($7^1/_2$ Stunden lang verarmt, gewaschen) in 80 ccm Suspension. $T = 20°$. 3′ lang N_2 durchgeleitet. Glucoselösung bzw. Alkohol zugesetzt und in den entsprechenden Versuchen gleichzeitig den Gasstrom gewechselt.
I: 2 ccm 20-proc. Glucoselösung unter O_2,
II: 2 ccm 20-proc. Glucoselösung unter N_2,
III: 1 ccm 96-proc. Alkohol unter O_2.

(Triosephosphat) zurückzuführen, eine Reaktion, mit der eine Übertragung von anorganischer Phosphorsäure in organische Bindung ver-

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 121.

bunden ist[1]). Der genaue Mechanismus dieser Reaktion konnte von Warburg und Christian[2]) aufgeklärt werden: Aus 3-Phosphoglycerinaldehyd und anorganischem Phosphat entsteht zunächst 1,3-Diphosphoglycerinaldehyd, der dann an der spezifischen Dehydrase 2 Wasserstoffatome abgibt und dabei in 1,3-Diphosphoglycerinsäure übergeht. Die 1,3-Diphosphoglycerinsäure überträgt nunmehr ihre 1-ständige Phosphorsäure in enzymatischer Reaktion auf Adenosindiphosphorsäure, von wo aus sie dann in der Zelle entweder zu den verschiedenartigsten Phosphorylierungen [z. B. Glucose zu Hexosemono- und weiter zu Hexosediphosphorsäure[3]), Adenosin zu Adenylsäure[4]), Codehydrase I zu Codehydrase II[5]), Aneurin zu Cocarboxylase[6]) usw.] herangezogen oder an der Adenylpyrophosphatase als anorganische Phosphorsäure wieder abgespalten werden kann.

Auf was es hier im Zusammenhang mit den von mir durchgeführten Atmungsversuchen ankommt, ist die Feststellung, daß der Verbrauch der anorganischen Phosphorsäure bei der Gärung darauf zurückzuführen ist, daß eine Intermediärreaktion der Gärung — die Dehydrierung des Triosephosphats — mit einer Phosphorylierung, d. h. mit der Überführung von freier Phosphorsäure in organische Bindung verknüpft ist.

Es ist daher naheliegend auch bei der Oxydation des Alkohols durch lebende Hefe, bei welcher ebenfalls anorganische Phosphorsäure verschwindet, eine derartige Koppelung zwischen Dehydrierung und Phosphorylierung anzunehmen. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt das Abbauschema des Alkohols (S. 121) dann erscheint eine solche Koppelung an drei Stellen möglich: bei den Dehydrierungen des Acetaldehyds, der Essigsäure im Schema von Wieland u. Sonderhoff und der α-Ketoglutarsäure im Abbauschema über Citronensäure.

---

[1]) D. M. Needham u. R. K. Pillai, Bio. J. **31**, 1837 (1937); O. Meyerhof, P. Ohlmeyer u. W. Möhle, Bio. Z. **297**, 90, 113 (1938).

[2]) Bio. Z. **303**, 40 (1939).

[3]) Vgl. J. K. Parnas, Enzym. 5, 166 (1938) Tabelle III, S. 171.

[4]) P. Ostern, T. Baranowski u. J. Terszakowec, H. **251**, 258 (1938).

[5]) E. Adler, S. Elliot u. L. Elliot, Enzym. 8, 80 (1940).

[6]) H. Weil-Malherbe, Bio. J. **33**, 1997 (1939).

Alkohol-[1]), Bernsteinsäure-[2]), Äpfelsäure-[3]) und Isocitronensäuredehydrierung[4]) sind bereits an isolierten Enzymen außerhalb des Zellverbandes studiert worden, ohne daß dabei eine Mitwirkung von Phosphorsäure beobachtet worden wäre. Im Gegensatz dazu liegen über die Acetaldehyd-, Essigsäure- und α-Ketoglutarsäuredehydrierung an isolierten Enzymen noch keine Untersuchungen vor. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich auf Versuche an lebender Hefe[5]) oder an mit flüssiger Luft vorbehandelter Hefe[6]).

Zur Prüfung dieser Annahme wurden Atmungsversuche mit Acetaldehyd und Essigsäure angestellt, deren Ergebnisse in Tab. III zusammengestellt sind. Es ist daraus ersichtlich, daß auch hierbei anorganische Phosphorsäure verschwindet. Bei den Versuchen mit Essigsäure ist zu berücksichtigen, daß dieses Substrat von verarmter Hefe erst nach Ablauf einer reaktionslosen Induktionsperiode angegriffen wird[7]). Es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß kurz nach dem Zugeben des Acetates keine oder nur eine geringfügige Phosphatverschiebung feststellbar ist und die Konzentration an anorganischer Phosphorsäure erst dann abnimmt, wenn eine starke Atmung eingesetzt hat (Tab. III, Versuche 2 u. 3). Bei vergleichenden Atmungsversuchen mit Alkohol, Acetaldehyd und Essigsäure als Substrat nimmt daher unter Verwendung einer langdauernd verarmten Hefe innerhalb 10 Minuten nur mit Alkohol und Acetaldehyd die anorganische Phosphorsäure ab, während mit Acetat dies nicht der Fall ist (Tab. IV). Da die Dehydrierung der Essigsäure unter Zugrundelegung des Abbauweges über Citronensäure, dem ja auf Grund der Versuche von Sonderhoff u. Thomas[8]) der größere Teil der Essigsäure anheimfällt, nur

---

[1]) H. v. Euler, E. Adler u. H. Hellström, H. **241**, 239 (1936); E. Negelein u. H. J. Wulff, Bio. Z. **293**, 351 (1937).

[2]) H. v. Euler, Chemie der Enzyme, München 1934, S. 511—529.

[3]) D. E. Green, Bio. J. **30**, 2095 (1936).

[4]) E. Adler, H. v. Euler, G. Günther u. M. Plass, Bio. J. **33**, 1028 (1939).

[5]) Anm. 1, S. 120; K. Heicken, A. **534**, 68 (1938).

[6]) Anm. 2, S. 120.

[7]) H. Wieland, O. Probst u. M. Crawford, A. **536**, 51 (1938).

[8]) A. **530**, 195 (1937); Vgl. auch Lynen u. Neciullah, A. **541**, 203 (1939).

Tabelle III.

	Je 1 g Hefe (5 Std. verarmt) in 10 ccm Suspension. Gas: Luft; $T = 30°$		3 g Hefe (6 Std. verarmt) in 38 ccm Suspension. Gas: Luft; $T = 30°$		4 g Hefe (3 Std verarmt) in 40 ccm Suspension (Forts. v. Vers. a, Tab. I), 500 mg Kaliumacetat zugezetzt. Gas: O_2; $T = 30°$			10 g Hefe (5 Std. verarmt) in 100 ccm Suspension. (Fortsetzung von Versuch b, Tabelle 1), 1 g Kaliumacetat zugesetzt. Gas: O_2; $T = 25°$				
			Zu den angegebenen Zeiten 10 ccm und 1 ccm zu den Bestimmungen (PO_4'''-Verteilung, O_2-Verbrauch bei $T = 30°$) entnommen									
Acetaldehyd	—	$^m/_{40}$										
Acetat			$^m/_{19}$		—	$^m/_8$		—	$^m/_{10}$			
Zeit	10′	10′	1′	2h	0	10′	3h 5′	0	10′	1h 35′	2h 25′	3h 55′
cmm O_2 (für 1 g Hefe in 10′)	—	—	99	804	100	169	808	80	193	987	—	227
mg anorg. PO_4'''	1,41	0,98	1,62	1,10	2,18	1,94	0,97	2,12	1,96	1,45	1,04	2,24
mg Gesamt-PO_4'''	—	—	—	—	4,70	4,65	2,48	4,62	4,49	4,74	4,21	5,27

Tabelle IV.

Je 1 g Hefe ($9^1/_2$ Std. verarmt) in 10 ccm Suspension. Gas: Luft; $T = 30°$.
Dauer der Versuche: 10 Minuten.

	Leerversuch	$^m/_{40}$-Alkohol	$^m/_{40}$-Acetaldehyd	$^m/_{40}$-Kaliumacetat
mg anorg. PO_4''' . . .	1,64	0,81	1,19	1,74

mehr über α-Ketoglutarsäure als Zwischenprodukt verläuft, ist es sehr wahrscheinlich, daß bei der Dehydrierung der α-Ketoglutarsäure eine derartige Koppelung zwischen Wasserstoffübertragung und Phosphorylierung besteht.

Leider läßt sich diese Frage durch Atmungsversuche an lebender Hefe mit α-Ketoglutarsäure als Substrat nicht entscheiden, da die intakte Zellhülle diese Säure ebenso wie Bernsteinsäure oder Citronensäure [1]) nur sehr langsam ins Innere der Hefezelle hineindiffundieren läßt.

Ich halte es aber auf Grund verschiedener Beobachtungen, nicht zuletzt auch aus Analogiegründen zur Dehydrierung der Brenztraubensäure durch Bakterien und tierische Gewebe für sehr wahrscheinlich, daß auch die Dehydrierung des Acetaldehyds mit einer Phosphorylierung gekoppelt ist und daß bei dieser Reaktion nicht freie Essigsäure sondern eine chemisch abgewandelte „Essigsäure in status nascendi" entsteht, welche dann dem weiteren Abbau anheimfällt. Untersuchungen, welche diese Frage behandeln, sind zur Zeit im Gange.

Die Pasteur'sche Reaktion.

Wird Hefe in Zuckerlösung Sauerstoff angeboten, dann hört die Vergärung des Kohlehydrats teilweise oder vollständig auf [2]) und an ihre Stelle tritt die Atmung. Bemerkenswert an dieser Umschaltung von Gärung auf Atmung ist die Tatsache, daß während der Anoxybiose der Totalumsatz an Kohlehydrat wesentlich größer ist als unter Sauerstoff. Geht daher die Hefe von der Gärung zur Atmung über, dann sinkt der Zuckerverbrauch.

Zur Erklärung der Pasteur'schen Reaktion nahm Meyerhof [3]) an, daß auch in Gegenwart von Sauerstoff die Vergärung des Kohlehydrats mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht wie in seiner Abwesenheit. Während aber

[1]) Anm. 2, S. 120.

[2]) Wie weit unter Sauerstoff die Gärung aufhört hängt von der Hefeart ab [O. Meyerhof, Bio. Z. 162, 43 (1925)]. Bei Bierhefe läuft auch unter Sauerstoff die Gärung mit großer Geschwindigkeit weiter, während bei Bäckerhefe und vor allem bei Torula utilis die Gärung in Gegenwart von Sauerstoff nahezu vollständig zum Stillstand kommt.

[3]) O. Meyerhof, Anm. 2 dieser Seite.

unter Luftausschluß der gebildete Alkohol liegen bleibt, wird er unter Sauerstoff teilweise zu CO_2 und H_2O verbrannt und der Rest gleichzeitig zu Kohlehydrat resynthetisiert. Im Endeffekt tritt demnach unter O_2 ein verminderter Kohlehydratabbau in Erscheinung.

Wieland und Mitarbeiter[1]) konnten jedoch zeigen, daß eine Resynthese von Kohlehydrat aus Alkohol oder Milchsäure durch Hefe, in dem Ausmaß wie Meyerhof sie annimmt, nicht stattfindet. Während Meyerhof auf Grund manometrischer Messungen zu dem Schluß gelangt, daß auf 1 Molekel oxydierten Alkohols 2—5 Molekeln zu Kohlehydrat resynthetisiert werden, fanden Wieland und Wille unter Anwendung chemischer Bestimmungsmethoden, daß beiläufig von 14 Molekeln Alkohol 11 völlig oxydiert, 2 in Fett und nur 1 in Kohlehydrat übergeführt werden.

Auf Grund dieser Versuche muß man daher annehmen, daß die Pasteur'sche Reaktion nicht durch eine rückläufige Synthese des Kohlehydrats, sondern dadurch zustande kommt, daß in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung der anaeroben Spaltprodukte *gehemmt* ist[2]).

Warburg und Christian[3]) haben gezeigt, daß die Dehydrierung des 3-Phosphoglycerinaldehyds, die *wasserstoffliefernde Reaktion* der Gärung, an die Anwesenheit von anorganischer Phosphorsäure gebunden ist, die, wie auf S. 125 näher ausgeführt wurde, in die Reaktion mit eingeht und dabei verbraucht wird. Wie sich aus den oben mitgeteilten Atmungsversuchen ergibt, wird auch bei der Verbrennung von Alkohol durch Hefe anorganische Phosphorsäure verbraucht. Während also in Abwesenheit von Sauerstoff das gesamte anorganische Phosphat der Hefezelle für die Gärung zur Verfügung steht, wird ihr in Gegenwart von Sauerstoff ein großer Teil desselben durch die Atmung entzogen. Zu

[1]) H. Wieland, O. B. Claren u. B. N. Pramanik, A. **507**, 203 (1933); H. Wieland u. F. Wille, A. **515**, 260 (1935); H. Wieland, O. Probst u. M. Crawford, A. **536**, 51 (1938).

[2]) Siehe auch C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Supplement S. 1454, Den Haag 1939.

[3]) Anm. 2, S. 125.

Beginn eines Versuches, zu einem Zeitpunkt also, bei welchem das gesamte anorganische Phosphat der ruhenden Hefezelle frei vorliegt, ist genügend Phosphat zugegen um beide Mechanismen mit maximaler Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. Da unter N_2 nur die Gärung, unter O_2 aber Gärung und Atmung anorganische Phosphorsäure verbrauchen, nimmt, wie Tab. V und Fig. 2[1]) zeigen, unter Sauerstoff die anorganische Phosphorsäure der Hefezelle viel rascher ab als unter Stickstoff (vgl. auch Fig. 5b). Während im Versuch von Fig. 2 in der ersten Minute unter Stickstoff 0,16 mg PO_4''' verschwinden, nimmt unter Sauerstoff die freie Phosphorsäure um 0,64 mg ab[2]). Nach kurzer Zeit verlangsamt sich jedoch der rasche Phosphatverbrauch, bis einige Minuten später dann jeweils ein Wert erreicht ist, der von da ab nahezu unverändert bis zum vollständigen Verbrauch der zugesetzten Glucose beibehalten wird. Ist das zugesetzte Kohlehydrat vollständig verbraucht, oder wird es durch Auswaschen entfernt, dann nimmt die anorganische Phosphorsäure sofort wieder zu[3]). Es folgt daraus, daß in der lebenden Hefe ein Dephosphorylierungsmechanismus tätig

[1]) Vgl. S. 124.

[2]) In den Versuchen unter Stickstoff erfolgt die Abnahme der anorganischen Phosphorsäure in der ersten Minute nach dem Zugeben des Zuckers langsamer, als in der folgenden (Tab. V, Fig. 2). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß zu Beginn des Versuches ja noch kein Acetaldehyd vorhanden ist, der den Wasserstoff aus dem Triosephosphat aufnehmen könnte. Dieser Wasserstoff wird daher zunächst von Triosephosphat oder freier Triose (Dioxyaceton) in einer langsameren Reaktion [E. Negelein u. H. Brömel, Bio. Z. **303**, 231 (1939)], aufgenommen. Die für die rasche Gärung notwendige Acetaldehydkonzentration wird also erst einige Zeit nach dem Zugeben des Kohlehydrats erreicht und erst dann tritt das Phosphatbindungsvermögen der Gärung voll in Erscheinung. Aber auch in diesem Zeitpunkt ist in anaeroben Versuchen die Geschwindigkeit, mit welcher das anorganische Phosphat abnimmt, sehr viel kleiner, als zu Beginn der aeroben Versuche. Bei den letzteren hingegen nimmt der Sauerstoff den Wasserstoff aus dem Triosephosphat auf, was zur Folge hat, daß die Dehydrierung des Triosephosphats vom ersten Augenblick an mit voller Geschwindigkeit in Erscheinung tritt.

[3]) Vgl. die Versuche von Kruyk u. Klingmüller, Mac Farlane, Mirski und Wertheimer Anm. 3—5, S. 121.

sein muß, der aus organischen Phosphaten anorganische Phosphorsäure in Freiheit setzt (z. B. die Adenylpyrophosphatase, welche Adenosintriphosphorsäure spaltet). Das erniedrigte Phosphatniveau in gärender, bzw. atmender Hefe kommt demzufolge nur dadurch zustande, daß die Dephosphorylierung andauernd von der Phosphataufnahme (bei der Dehydrierung des Phosphoglycerinaldehyds und bei der Verbrennung des Alkohols) kompensiert wird. Die Phosphataufnahme wird gleichsam von der Dephosphorylierung gesteuert, wie dies am folgenden Beispiel erläutert sei.

Tabelle V.

Je 3 g Branntweinhefe (15 Minuten unter Luft geschüttelt, gewaschen) in 12 ccm Suspension. $T = 21°$.

Gas	—	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
% Glukose	—	3,3	3,3	3,3	3,3	7,5	7,5
Zeit (Min.)	0	3	3	10	10	30	30
mg anorg. PO_4'''	2,27	1,87	0,94	0,81	0,64	0,71	0,60
mg Gesamt-PO_4''	—	4,23	4,15	—	—	2,50	2,19

30 g Branntweinhefe (45 Minuten lang verarmt) in 100 ccm Suspension. Eine Hälfte unter O_2, die andere unter N_2 geschüttelt. Zu Beginn des Versuches 2 ccm 20-proc. Glucoselösung zugesetzt. Zu den angegebenen Zeiten je 10 ccm zur PO_4-Bestimmung entnommen. $T = 20°$.

Gas	N_2				O_2			
Zeit (Min.)	0 (vor Zugabe des Zuckers)	1,5	3	6	0 (vor Zugabe des Zuckers)	1,5	3	6
mg anorg. PO_4'''	2,15	1,92	1,46	1,03	1,81	0,98	0,91	0,84
Differenz	0,23				0,83			

Würde im Gleichgewichtszustand der Gärung, d. h. bei gleichschneller Phosphataufnahme und -abspaltung, aus irgendeinem Grund die Geschwindigkeit der Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrierung zunehmen, dann würde gleichzeitig auch der Verbrauch des anorganischen Phosphats steigen (vgl. S. 125). Da aber die Dephosphorylierung mit konstanter Geschwindigkeit weiterläuft kommt es notgedrungen zu einer Abnahme des anorganischen Phosphats. Nun hängt aber, wie Warburg und Christian[1]) zeigen konnten, die Dehydrierungsgeschwindigkeit des Triosephosphats von der Phosphatkonzentration ab. Die Abnahme

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 125.

des anorganischen Phosphats hat deshalb zur Folge, daß die Dehydrierungsreaktion sofort wieder abgebremst wird.

Es ist nun kein Grund einzusehen warum aerob die Dephosphorylierung mit anderer Geschwindigkeit vor sich gehen sollte als anaerob, vorausgesetzt selbstverständlich, daß gleichviel anorganisches Phosphat zugegen ist und daß auch sonst, abgesehen von dem Unterschied in der Gasphase, die äußeren Bedingungen dieselben sind.

Was tritt daher in dem Augenblick ein, in dem bei bisher anaerob gärender Hefe plötzlich Sauerstoff zugeführt wird. Neben die Phosphataufnahme bei der Gärung tritt nun noch die Phosphatbindung bei der Atmung. Die Dephosphorylierung läuft aber mit unveränderter Geschwindigkeit weiter. Da sie aber unter diesen Bedingungen gerade ausreicht um mit der Phosphatbindung bei der Gärung Schritt zu halten, wird das durch die Atmung zusätzlich gebundene Phosphat zunächst nicht wieder abgespalten. Die Folge davon ist, daß die anorganische Phosphatkonzentration absinkt, was aber, wie oben bereits ausgeführt wurde, zu einer Verlangsamung der Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrierung[1]), d. h. zu einer Verlangsamung der Gärung führt. Die Abnahme des anorganischen Phosphats kommt erst dann wieder zum Stillstand, wenn bei einer niedrigeren Phosphatkonzentration das Gleichgewicht zwischen Phosphataufnahme und -abspaltung wieder hergestellt ist. Durch die Atmung wird also die Dehydrierung des Phosphoglycerinaldehyds zurückgedrängt, was sich nach außen hin durch eine Verringerung des Totalumsatzes an Kohlehydrat, d. h. durch die „Pasteur'sche Reaktion" kundgibt.

Dieser Deutungsversuch verlangt also, daß bei ein und derselben Hefeprobe unter Sauerstoff stets weniger anorganisches Phosphat zugegen ist als unter Stickstoff. Dies ist auch der Fall. In einer größeren Anzahl von Experimenten wurde, bei sonst gleichen Bedingungen, aerob stets weniger anorganische Phosphorsäure gefunden als anaerob (Tab. V u. VI, Fig. 2). Dies geht vor allem auch aus Ver-

[1]) Inwieweit auch die Geschwindigkeit der Alkoholoxydation von der Phosphatkonzentration abhängt, müssen weitere Versuche lehren.

suchen hervor, bei denen die zuckerhaltige Hefesuspension abwechselnd unter Sauerstoff und unter Stickstoff geschüttelt wurde (Fig. 3, vgl. auch Fig. 6).

Tabelle VI.

	Je 3 g Hefe in 10 ccm Suspension. 4% Glucose enthaltend. $T = 30°$. Dauer d. Versuchs: 12′		Je 3 g Hefe in 10 ccm Suspension. II und III: 2 ccm 20-proc. Glucoselösung. $T = 30°$. Dauer des Versuchs: 10′		
			I	II	III
Gas	N_2	O_2	N_2	N_2	O_2
mg anorg. PO_4''' .	1,01	0,58	2,51	0,99	0,69
mg Gesamt-PO_4'''	3,52	3,35	4,30	3,66	3,58

Allerdings scheinen auf den ersten Blick die Konzentrationsunterschiede nicht groß genug zu sein, um damit die

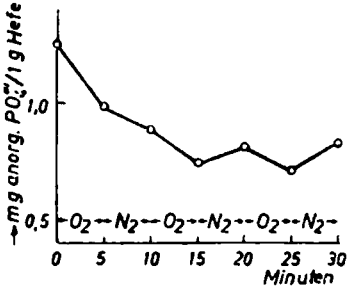


Fig. 3. *Branntweinhefe und Glucose aerob und anaerob.*

10 g Hefe (5 Stunden lang verarmt), in 100 ccm Suspension. 5 g Glucose. $T = 28°$.

Abwechselnd unter N_2 bzw. O_2 geschüttelt. Am Ende jeder Periode 10 ccm zu den Bestimmungen entnommen. Der 1. Wert (1,25) wurde nach 7 minutenlangem Schütteln unter N_2 gemessen.

Geschwindigkeitsunterschiede bei der Triosephosphat-Dehydrierung erklären zu können.

Unter der Annahme, daß 1 g Hefe ungefähr den Raum von 1 ccm einnimmt berechnet sich z. B. für Versuch 1 aus Tab. VI die Phosphatkonzentration der atmenden Hefe zu $0{,}61 \cdot 10^{-2}$ mol., die der gärenden Hefe zu $1{,}06 \cdot 10^{-2}$ mol.

Aus der Arbeit von Warburg und Christian[1]) ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Triosephosphat-Dehydrierung in diesem Konzentrationsbereich tatsächlich von der Phosphatkonzentration abhängt, daß daher beim Übergang von $1{,}06 \cdot 10^{-2}$m- zu $0{,}61 \cdot 10^{-2}$m-Phosphat die Dehydrierungsreaktion zwar verlangsamt wird, aber nicht in dem Ausmaß, wie dies bei der untersuchten Hefe tatsächlich gefunden wurde[2]). Die Branntweinhefe, mit welcher die Experimente angestellt wurden, baut nämlich unter Sauerstoff nur etwa 25% des Zuckers ab, der unter Stickstoff vergoren wird.

Ein Versuch bei welchem anaerobe und aerobe Gärung, sowie Atmung manometrisch gemessen wurden, ergab, daß 1 mg Hefe (Trockengewicht!) bei 30° in einer Stunde unter Stickstoff 308 cmm Gärungskohlensäure, unter Luft jedoch nur 42 cmm Gärungskohlensäure neben 109 cmm Atmungskohlensäure entwickelt[3]).

Bei der Gärung entstehen pro Molekel umgesetzte Glucose $2\,CO_2$, bei der Atmung hingegen $6\,CO_2$. Dieselbe Menge Kohlensäure entstammt mithin bei der Gärung aus dreimal soviel Kohlehydrat wie bei der Atmung. Unter Zugrundelegung dieser Beziehungen berechnet sich aus den obigen Versuchsdaten für das Verhältnis

$$\frac{\text{aerob abgebaute Glucose}}{\text{anaerob abgebaute Glucose}} = 0{,}254 \text{ oder } 25{,}4\%.$$

Nun liegt aber sicher nicht die gesamte Phosphorsäure, die als anorganisch bestimmt wird, in der lebenden Hefe als freies Phosphat vor. Das Dehydrierungsprodukt des

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 125.

[2]) Warburg u. Christian fanden, daß sich die Geschwindigkeiten der Phosphoglycerinaldehyddehydrierung bei $0{,}87 \cdot 10^{-3}$m-, $1{,}68 \cdot 10^{-2}$m- und $3{,}36 \cdot 10^{-2}$m-Phosphat zueinander wie 17 : 83 : 100 verhalten. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß diese Versuche bei $p_H = 7{,}4$ ausgeführt wurden, während das p_H der lebenden Hefe bei 6,1 liegt [A. Tait u. L. Fletcher, J. Inst. Brewing, **32**, 393 (1926); S. Mahdihassan, Bio. Z. **226**, 203 (1930)]. In welchem Grad sich die p_H-Änderung auf die Beziehung zwischen Phosphatkonzentration und Dehydrierungsgeschwindigkeit auswirkt, kann ohne entsprechende Versuche nicht gesagt werden.

[3]) Die Atmungskohlensäure wurde dabei aus dem Sauerstoffverbrauch ermittelt, dem sie gleichgesetzt wurde. Die aerobe Gärungskohlensäure ist dann gleich der gesamten Kohlensäure minus der Atmungskohlensäure.

Triosephosphats z. B., die 1,3-Diphosphoglycerinsäure erreicht in der lebenden Hefezelle im Verlauf der Gärung eine gewisse Konzentration. Nach Negelein u. Brömel[1]) wird aber aus dieser Substanz die 1-ständige Phosphorsäure sehr leicht abgespalten und tritt bei der kolorimetrischen Bestimmung, die ja in stark saurer Lösung ausgeführt wird, als freie Phosphorsäure in Erscheinung. Ist daher 1,3-Diphosphoglycerinsäure in der lebenden Zelle in größerer Menge vorhanden, dann entfällt ein Teil der als anorganisch bestimmten Phosphorsäure auf diese Substanz und die wirkliche Konzentration an freier Phosphorsäure ist niedriger. Über die phosphorylierten Verbindungen, die bei der Alkoholoxydation auftreten, wissen wir zwar noch nichts. Es ist aber durchaus möglich, daß auch hierbei derartige labile Phosphorsäureester bzw. -anhydride auftreten[2]). Die kolorimetrisch ermittelten Werte für das anorganische Phosphat der lebenden Hefe enthalten daher sicher zum Teil auch die Phosphorsäure solcher Verbindungen und das rein anorganische Phosphat ist in geringerer Konzentration vorhanden, als es bestimmt wird. Wie hoch diese Konzentration in den aeroben und anaeroben Versuchen tatsächlich ist, kann vorderhand noch nicht entschieden werden, da es bisher noch nicht möglich ist zwischen labilem und anorganischem Phosphat der lebenden Hefe zu unterscheiden. Es erscheint jedoch sehr wahrscheinlich, daß im anaeroben Versuch, bei welchem nur 1,3-Diphosphoglycerinsäure als labile Verbindung auftreten kann, ein größerer Teil des kolorimetrisch ermittelten anorganischen Phosphates auch als solches vorliegt als im aeroben Versuch. Dies alles spricht dafür, daß zwischen aerob und anaerob gärender Hefe ein größerer Unterschied im anorganischen Phosphatgehalt bestehen kann als die Werte aus Tab. V und VI und

[1]) E. Negelein u. H. Brömel, Bio. Z. **303**, 132 (1939).

[2]) F. Lipmann [J. biol. Chem. **134**, 463 (1940)] hat neuerdings bei der Dehydrierung von Brenztraubensäure zu Essigsäure durch Bakterienenzyme eine derartige labile Verbindung nachgewiesen. Das Analogon dieser Dehydrierung ist in der Hefe die Dehydrierung des Acetaldehyds, die ja ebenfalls zu Essigsäure führt und bei der man möglicherweise dasselbe labile Reaktionsprodukt erwarten darf.

Fig. 2 angeben, so daß die für den Mechanismus der Pasteur'schen Reaktion geforderten Verhältnisse in der lebenden Hefezelle auch tatsächlich vorliegen können.

Diese Vorstellung hat selbstverständlich zur Voraussetzung, daß die lebende Hefezelle ein abgeschlossenes System darstellt, dessen Phosphatgehalt von der Phosphatkonzentration des umgebenden Mediums unabhängig ist. Wie zwei Beobachtungen beweisen, ist dies auch der Fall. Mac Farlane[1]) konnte zeigen, daß bei einer Hefesuspension in zuckerhaltiger Phosphatlösung während der Gärung das anorganische Phosphat *innerhalb* der Hefezelle stark *abnimmt*, während die Phosphat-Konzentration in der *umgebenden* Lösung *unverändert* bleibt. Außerdem wurde von Hevesy, Linderstrøm-Lang und Nielsen[2]) in Experimenten mit radioaktivem Phosphor festgestellt, daß zwischen Hefezelle und umgebendem Medium kein Austausch des Phosphates stattfindet, es sei denn, daß die Hefe sich vermehrt.

Den Angriffspunkt des aeroben Zuckerumsatzes wird wohl kaum der bei der Gärung entstandene Alkohol bilden. Es ist viel wahrscheinlicher, daß schon auf der Stufe des Acetaldehyds sich die Wege von Gärung und Atmung scheiden. Durch die Beteiligung des Sauerstoffs wird eben der Acetaldehyd der Rolle, die er als Wasserstoffacceptor bei der Gärung spielt, entzogen.

Es ist verständlich, daß das Ausmaß der Pasteur'schen Reaktion in enger Beziehung zur Atmungsgröße der untersuchten Hefe steht. In einer Hefe mit relativ kleiner Atmung bei großem Gärvermögen ist der Phosphatbedarf für die Atmung gering. Der Gärung wird daher nur wenig Phosphorsäure entzogen und die Geschwindigkeit des Kohlehydratabbaus ist anaerob und aerob nur wenig verschieden. Bei einer Hefe mit starker Atmung hingegen wird unter Sauerstoff viel anorganische Phosphorsäure gebunden, die dem Gärvorgang entzogen wird. Da in diesem Fall der Acetaldehyd zum weitaus größten Teil dehydriert wird und

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 121.
[2]) Nature **140**, 725 (1937).

nicht als Wasserstoffacceptor wirksam sein kann, zeigt die Hefe nur eine geringe oder gar keine Gärung.

Um die Richtigkeit dieser Vorstellungen zu prüfen, wurden Versuche mit einer Bierhefe angestellt, welche eine schwache Atmung zeigt und daher zugesetzte Glucose unter Sauerstoff mit nahezu derselben Geschwindigkeit zu Kohlensäure und Alkohol vergärt wie unter Stickstoff.

Zu diesen Versuchen kam Löwenbräubierhefe, Stamm Ra, in Anwendung, für welche in der Barcroft-Warburg-Apparatur die anaerobe Gärung bei 30° zu 208 cmm CO_2/mg Trockengew. pro Stunde und die aerobe Gärung zu 187 cmm CO_2/mg Trockengew. pro Stunde bestimmt wurde.

Wie Fig. 4 zeigt wird bei der Dehydrierung von Alkohol die Phosphatkonzentration in der Bierhefe nur geringfügig

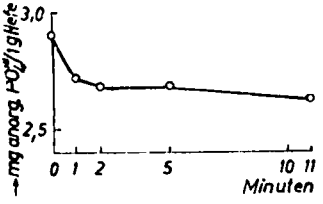


Fig. 4. *Verarmte Bierhefe mit Alkohol aerob.*

10 g Bierhefe ($5^1/_2$ Stunden lang verarmt) in 100 ccm Suspension zunächst unter N_2 geschüttelt. Zur Zeit 0 : 1 ccm 96-proc. Alkohol zugesetzt und gleichzeitig den Ansatz kräftig mit O_2 durchströmt. Zu den angegebenen Zeiten je 10 ccm zur PO_4'''-Bestimmung entnommen.

erniedrigt, ganz anders wie bei den Versuchen mit Branntweinhefe (vgl. Fig. 1). Während dort innerhalb 10 Minuten die Phosphatkonzentration auf 49 Proc. der Anfangskonzentration gefallen war, geht sie bei der Bierhefe in derselben Zeit nur auf 90 Proc. zurück.

Das Atmungssystem der Bierhefe verbraucht also nur wenig Phosphat, und es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß bei einem Gärversuch die anorganische Phosphorsäure im ersten Augenblick nach Zugabe des Zuckers unter Sauerstoff zwar ebenfalls rascher abnimmt als unter Stickstoff, aber bei weitem nicht in dem Ausmaß, wie dies bei Branntweinhefe der Fall ist (Fig. 5). Während bei Bier-

hefe die anorganische Phosphorsäure in den ersten 30 Sekunden unter Sauerstoff nicht ganz 2-mal so schnell verschwindet wie unter Stickstoff, geht dieselbe Reaktion bei Branntweinhefe unter Sauerstoff 6—7-mal so schnell vor sich wie unter Stickstoff.

Vor allem aber tritt bei einem Versuch, bei welchem die Hefe in Zuckerlösung abwechselnd unter Sauerstoff und unter Stickstoff geschüttelt wurde, der Unterschied zwischen

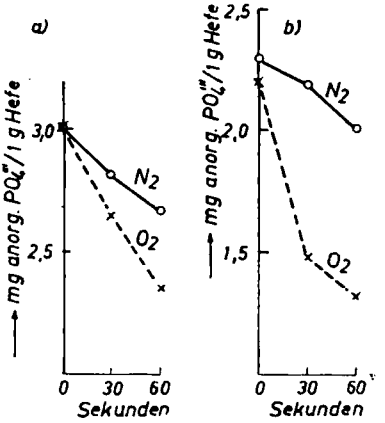


Fig. 5. *Vergleich zwischen Bier- und Branntweinhefe.*

70 ccm Hefesuspension, a) 7 g Bierhefe (5 Stunden lang verarmt), b) 7 g Branntweinhefe (2 Stunden lang verarmt).
Zunächst unter N_2 geschüttelt. Zu Beginn des Versuches 1 ccm 20-proc. Glucoselösung zugesetzt und gleichzeitig die entsprechenden Ansätze kräftig mit O_2 durchströmt.
Zur PO_4''-Bestimmung jeweils 10 ccm entnommen. $T = 20°$.

Branntwein- und Bierhefe in Erscheinung (Fig. 6). Abgesehen davon, daß sich bei Branntweinhefe, gleichgültig ob unter O_2 oder unter N_2 im Gleichgewichtszustand ein niedrigeres Phosphatniveau einstellt als bei Bierhefe, ändert sich bei letzterer das anorganische Phosphat nur wenig, wenn man vom Stickstoff zum Sauerstoff umschaltet oder umgekehrt, während bei der Branntweinhefe die Phosphatkonzentration der atmenden Hefe um rund $^1/_4$ tiefer liegt als die der gärenden Hefe.

Im Rahmen dieser Anschauung wird es verständlich, daß zwischen Atmung und Pasteur'scher Reaktion eine zahlenmäßige Beziehung besteht, wie dies von Meyerhof[1]) und Warburg[2]) an einem umfangreichen Versuchsmaterial, nicht nur an Hefen, sondern auch an tierischen Geweben nachgewiesen werden konnte. Die Pasteur'sche Reaktion tritt ja auch bei tierischen Geweben in Erscheinung, mit dem Unterschied gegenüber der Hefe, daß hierbei an die

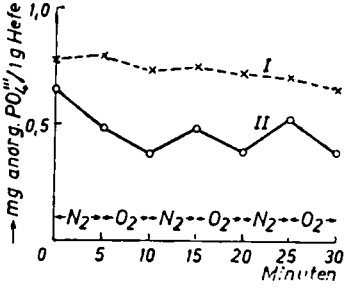


Fig. 6. *Vergleich zwischen Bier- und Branntweinhefe.*
I: 10 g Bierhefe ($^1/_2$ Stunde lang verarmt)
II: 10 g Branntweinhefe (5 Stunden lang verarmt)
in 100 ccm Suspension. 6 g Glucose. $T = 30°$.
Abwechselnd unter Durchleiten von N_2 bzw. O_2 geschüttelt. Am Ende jeder Periode 10 ccm zur PO_4'''-Bestimmung entnommen. Der 1. Wert der Figur wurde nach 30 minutenlangem Schütteln unter O_2 gemessen.

Stelle der alkoholischen Gärung die Milchsäuregärung, die Glycolyse, tritt.

Es liegt nahe, auch für die glycolysierenden Zellen denselben Mechanismus der Pasteur'schen Reaktion anzunehmen, zumal nach den Arbeiten von Krebs[3]) der oxydative Abbau der Brenztraubensäure in den tierischen Geweben wie der Abbau des Acetaldehyds in der Hefe über Citronensäure und deren Folgeprodukte (vgl. S. 121) führt.

Krebs nimmt zwar an, daß die Citronensäure aus Oxalessigsäure und Brenztraubensäure unter Dehydrierung entsteht. Seine Versuche

[1]) O. Meyerhof, Die chemischen Vorgänge im Muskel, Berlin 1930.
[2]) O. Warburg, Über den Stoffwechsel der Tumoren, Berlin 1926.
[3]) H. A. Krebs u. W. A. Johnson, Enzym. **4**, 148 (1937); H. A. Krebs u. L. V. Eggleston, Bio. J. **34**, 442 (1940).

schließen jedoch die Möglichkeit nicht aus, daß zuerst die Brenztraubensäure zu Essigsäure dehydriert wird, — eine Reaktion die in tierischen Geweben und in Bakterien anzutreffen ist[1]) — welche dann wie in der Hefe die Kondensation mit Oxalessigsäure zu Citronensäure eingeht. In diesem Falle bestünde der einzige Unterschied zwischen Hefe und tierischen Geweben darin, daß erstere die Brenztraubensäure zunächst zu Acetaldehyd decarboxyliert und dann erst den Acetaldehyd zur Essigsäure dehydriert, während in letzteren die Brenztraubensäure in einem Schritt, unter dehydrierender Decarboxylierung in Essigsäure übergeführt wird.

An tierischen Geweben sind auch unsere Kenntnisse über die Koppelung zwischen Atmung und Phosphorylierung bereits weiter gediehen als an der Hefe. Wie Peters und Mitarbeiter[2]) an Hirn- und Nierengewebe, sowie Lipmann[3]) an Milchsäure-Bakterien zeigen konnten, wird bei der Dehydrierung von Brenztraubensäure anorganische Phosphorsäure in organische Bindung übergeführt. Es ist also auch hier erwiesen, daß bei der Atmung anorganische Phosphorsäure verbraucht wird, so daß die Deutung der Pasteurschen Reaktion als die Folge einer Konkurrenz des aeroben und anaeroben Vorgangs um die anorganische Phosphorsäure auch hier als zulässig erscheint.

Wie Meyerhof[4]) festgestellt hat, kann die Verbrennung von 1 Mol Triose (= 3 Mole Sauerstoff) 3—6 Mole Milchsäure am Erscheinen verhindern. Diese Beziehung ist verständlich. Bei der vollständigen Oxydation der Triose wird immer ein und dieselbe Menge anorganische Phosphorsäure verbraucht[5]). Diese Menge wird also unter O_2 der Gärung entzogen, was zur Folge hat, daß die Dehydrierung einer entsprechenden Menge Phosphoglycerinaldehyds verhindert wird.

Wird andererseits die Atmung in irgendeiner Weise geschädigt, wie z. B. durch Blausäure, dann verschwindet

[1]) H. A. Krebs, Bio. J. **31**, 661 (1937); H. A. Krebs u. W. A. Johnson, Bio. J. **31**, 645 (1937); C. Long, Bio. J. **32**, 1711 (1938); H. Wieland, O. Probst, H. Walch, W. Schwarze u. K. Rauch, A. **542**, 145 (1939).

[2]) Vgl. Anm. 1, S. 121.

[3]) Nature (London) **143**, 281 (1939); siehe auch: S. P. Colowick, M. S. Welch u. C. F. Cori, J. biol. Chem. **133**, 641 (1940).

[4]) Vgl. Anm. 1, S. 139.

[5]) Vgl. auch: V. A. Belitzer, Enzymol. **6**, 1 (1939).

sofort auch die Pasteur'sche Reaktion[1]). Es sei jedoch bemerkt, daß für diese Reaktion nur solche Atmungsvorgänge von Bedeutung sind, welche, wie z. B. die Dehydrierung von Brenztraubensäure, von Phosphatverschiebungen begleitet sind. Da aber das Enzymsystem, welches die Dehydrierung der Brenztraubensäure katalysiert, einen der kompliziertesten und empfindlichsten Mechanismen der Zelle darstellt[2,3]) ist es auch nicht weiter verwunderlich, daß die Pasteur'sche Reaktion außerordentlich leicht geschädigt werden kann[4]).

Ein Hinweis darauf, daß gerade das Funktionieren der Brenztraubensäuredehydrierung in der tierischen Zelle für das Zustandekommen der Pasteur'schen Reaktion von größter Bedeutung ist, ist die Beobachtung von Kutscher und Sarreither[5]), daß bei geschädigtem Muskelgewebe, in welchem auch unter Sauerstoff eine starke Milchsäurebildung vor sich geht, durch Zugabe von C_4-Dicarbonsäuren (Fumarsäure, Äpfelsäure) die Pasteur'sche Reaktion wiederhergestellt werden kann. Wir wissen aus den Untersuchungen von Peters[6]) und Krebs[7]), daß gerade für die rasche Dehydrierung der Brenztraubensäure die C_4-Dicarbonsäuren unbedingt erforderlich sind.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß der Permeabilität der Zellen im Hinblick auf die Pasteur'sche Reaktion eine ganz besondere Bedeutung zukommt. Die tierischen Zellen besitzen zwar keine feste Membran wie die Hefe, welche das anorganische Phosphat zurückhält, aber auch bei ihnen ist, wie aus den Versuchen von Hevesy[8]) mit radioaktivem Phosphor hervorgeht, die Diffusion der Phosphorsäure ins Innere der Zelle ein relativ langsamer Vorgang. Hevesy stellte fest, daß die Durchlässigkeit für anorganische Phosphorsäure, die für die verschiedenen Gewebe verschieden groß ist, beim Muskel z. B. sehr klein ist. Er fand bei Versuchen an lebenden Kaninchen, daß innerhalb 3 Stunden nur 8 Proc. des anorganischen Phosphats der Muskelzelle durch Plasmaphosphat ersetzt werden.

Es ist daher bei Versuchen in phosphathaltigen Medien zu erwarten, daß jede Beeinflussung der Zellpermeabilität, sofern die Diffusionsgeschwindigkeit des anorganischen Phosphats dabei geändert wird, auch auf die Pasteur'sche Reaktion einwirkt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* möchte ich für die Gewährung eines Stipendiums auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

---

[1]) O. Warburg, K. Posener u. E. Negelein, Bio. Z. **152**, 309 (1924).
[2]) Vgl. Anm. 1, S. 121.
[3]) Vgl. Anm. 3, S. 139.
[4]) O. Warburg, vgl. Anm. 2, S. 139.
[5]) H. **265**, 152 (1940).
[6]) Vgl. Anm. 1, S. 121.
[7]) Vgl. Anm. 3, S. 139.
[8]) Ann. Rev. Biochemistry **9**, 647 (1940); Journ. Chem. Soc. **1939**, 1218.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i Br.]

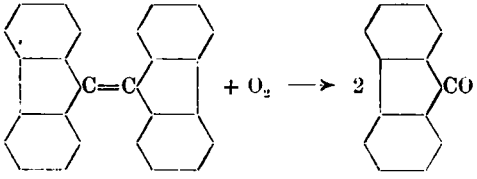
(Eingelaufen am 8. November 1940.)

Über gehemmte und beschleunigte Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Dibiphenylen-äthylen*);

von *Georg Wittig* und *Gustav Pieper*.

Mit 17 Figuren im Text.

Die früheren Untersuchungen des einen von uns[1]) über die Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen zu dem allgemeinen Ergebnis, daß die Oxydation des Aldehyds mehr oder weniger stark gehemmt und die des Inhibitors dabei beschleunigt wird; auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die für sich gegenüber Sauerstoff beständig sind, werden bei diesem Prozeß oxydiert. Besonders eindrucksvoll zeigt sich die Koppelung der beiden Vorgänge bei Zusatz von *Dibiphenylenäthylen* (im folgenden kurz *Dibi* genannt) zu Benzaldehyd, da nach der Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu *Fluorenon*:



die Aldehyd-autoxydation wieder ihre ursprüngliche Geschwindigkeit erreicht.

*) Vorgetragen am 14. Oktober 1940 im Colloquium des Chemischen Institutes der Universität Leipzig.

[1]) G. Wittig u. H. Kröhne, A. **529**, 142 (1937); G. Wittig u. W. Lange, A. **536**, 266 (1938); G. Wittig u. K. Henkel, A. **542**, 130 (1939); vgl. auch W. W. Pigulewski, C. **1935**, II, 501; E. Raymond, C. **1932**, I. 2316.

Bei höheren Konzentrationen des *Dibi* wird die Autoxydation des Benzaldehyds nicht — wie zu erwarten — gänzlich unterbunden, sondern es macht sich im Gegenteil ein beschleunigender Effekt bemerkbar. Der Kohlenwasserstoff übernimmt anscheinend in zwei unabhängig nebenhergehenden Reaktionsweisen die Doppelrolle des Sauerstoffacceptors und Oxydators; ein Verhalten, das den Gegenstand der folgenden Betrachtungen bilden wird.

Um weitere Einblicke in den Ablauf der Aldehydoxydation in Gegenwart von *Dibi* zu gewinnen, wurde nicht nur wie bisher

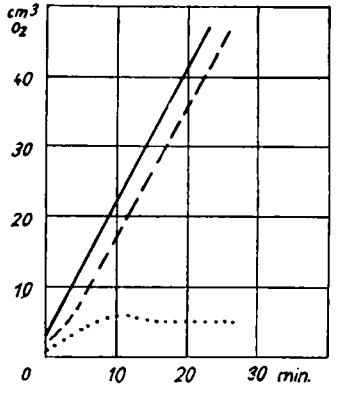


Fig. 1. 5 ccm Benzaldehyd.

die Verteilung des aufgenommenen Sauerstoffs auf den Benzaldehyd und den Inhibitor messend verfolgt, sondern es wurden auch gleichzeitig die jeweiligen Konzentrationen an *Benzopersäure* (jodometrisch) und an *Benzoesäure* (acidimetrisch) im Oxydationsgemisch ermittelt. Als Lösungsmittel gelangten in parallelgehenden Versuchsreihen Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol zur Anwendung, einzelne Versuche wurden, soweit angebracht, durch Ansätze von Benzaldehyd ohne Lösungsmittel ergänzt. Sämtliche Absorptionsmessungen führte man in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur und nach den dort eingehend geschilderten Verfahren bei 25° und 760 mm in einem elektrisch beleuchteten Zimmer durch.

Zunächst sei das *Verhalten des Benzaldehyds gegenüber Sauerstoff in Abwesenheit von Dibi* beschrieben. Die Fig. 1—3 zeigen die Gesamtaufnahme an Sauerstoff von 5 ccm Benzaldehyd ohne Lösungsmittel und in 10 ccm Chlorbenzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff, außerdem die Verteilung des auf-

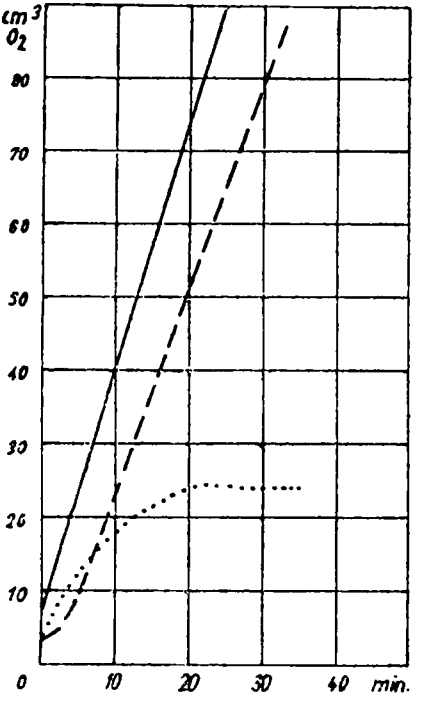


Fig. 2.
5 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Chlorbenzol.

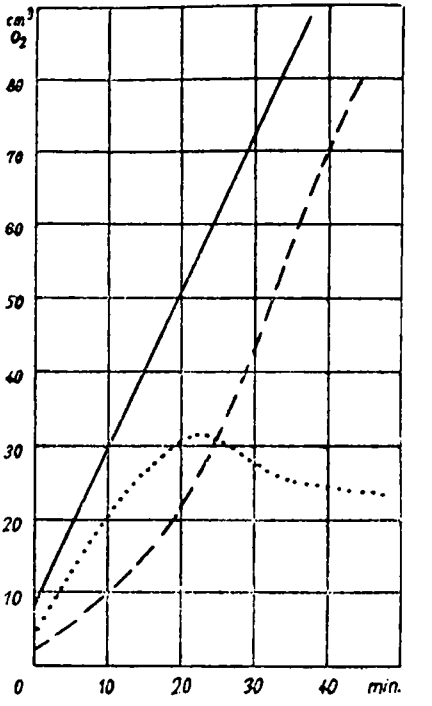


Fig. 3.
5 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

genommenen Sauerstoffs auf die Reaktionsprodukte Benzopersäure und Benzoesäure. In Fig. 4 sind die entsprechenden Werte beim Konzentrationsverhältnis 1 ccm Benzaldehyd: 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff graphisch dargestellt.

In den vorstehenden und auch in den folgenden Figuren bedeutet ——— Gesamtabsorption, ... Peroxyd-sauerstoff und — — — — Benzoesäure-sauerstoff, soweit nicht anders vermerkt ist. Als Maß für

die Sauerstoffabsorption ist in den Kurven das aufgenommene Volumen in ccm, gemessen bei 25° und 760 mm, aufgetragen. Auch die gefundene Benzopersäure und Benzoesäure sind auf ccm aufgenommenen Sauerstoffs umgerechnet, wobei man vom Benzaldehyd ausgeht, der zur Bildung der Benzopersäure 1 Mol O_2 und zur Bildung von Benzoesäure $^1/_2$ Mol O_2 benötigt. Eine Kontrolle für die Gültigkeit der in den Kurven dargestellten Werte liefert die befriedigende Übereinstimmung der volumetrisch abgelesenen O_2-Werte der Gesamtabsorption einerseits und der aus den Benzopersäure- und Benzoesäure-Titrationen errechneten O_2-Werte andererseits.

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ist innerhalb der angegebenen Versuchszeiten konstant, da die maßgebenden

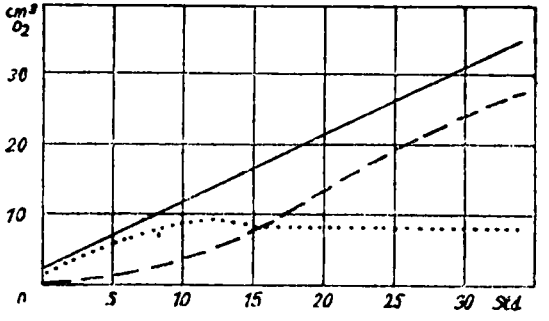


Fig. 4.
1 ccm Benzaldehyd in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Faktoren, wie Sauerstoffdruck, Temperatur, Beleuchtung und Schüttelgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Auch die Aldehydkonzentration nimmt innerhalb der Versuchszeit nicht so stark ab, daß sie sich in einem Absinken der Absorptionsgeschwindigkeit bemerkbar macht. Denn 5 ccm Benzaldehyd verbrauchen bei vollständiger Oxydation zu Benzoesäure 510 ccm O_2 (bei 25° und 760 mm); ein Grenzwert, der hier bei weitem nicht erreicht wird.

Bemerkenswert ist der Verlauf der dem Peroxydsauerstoff zugehörigen Kurven, die in allen Fällen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum besitzen und dann einem konstanten Endwert zustreben; eine Feststellung, die bereits die amerikanischen Forscher Almquist und Branch[1]) gemacht haben.

[1]) J. Amer. chem. Soc. 54, 2293 (1932); 55, 4052 (1933).

Da diese Kurven zudem bei der Aldehydautoxydation in *Tetrachlorkohlenstoff* anfänglich mit der Kurve der Gesamtabsorption zusammenfallen (Fig. 3 und 4), so ist — jedenfalls für den Vorgang in *diesem* Solvens — bewiesen, daß fast der gesamte Sauerstoff zunächst in peroxydischer Form gebunden wird, und daß erst in einer Sekundärreaktion Benzoesäure gebildet wird. Es ist daher naheliegend, die Autoxydation des Benzaldehyds im Sinne des bekannten Schemas zu formulieren:

$$(1)\qquad C_6H_5\cdot CH(=O) + O_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot C(=O)\cdot OOH$$

$$(2)\qquad C_6H_5\cdot C(=O)\cdot OOH + C_6H_5\cdot CH(=O) \longrightarrow 2\,C_6H_5\cdot C(=O)\cdot OH\ .$$

Daß die Benzopersäurekonzentration mit fortschreitender Autoxydation wieder absinkt, läßt sich darauf zurückführen, daß die entstehende Benzoesäure die zweite Reaktionsfolge beschleunigt. Tatsächlich kann durch Zugabe von Benzoesäure *vor* der einsetzenden Autoxydation die Persäurekonzentration herabgedrückt und das Maximum auch für den Vorgang in Tetrachlorkohlenstoff beseitigt werden.

Es erhebt sich nun die Frage, ob der jodometrisch erfaßte Peroxydsauerstoff der Benzopersäure oder einer anderen Verbindung entstammt. Aus diesem Grunde interessierte das *Verhalten der synthetisch gewonnenen Benzopersäure gegenüber Benzaldehyd*, und es wurde daher im Anschluß an bereits früher durchgeführte Messungen von Meerwein und Bodendorf[1]) sowie Briner und Lardon[2]) die Oxydation des Benzaldehyds mit Benzopersäure erneut reaktionskinetisch untersucht. Die Fig. 5 und 6 zeigen die Ergebnisse für den Vorgang in Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol unter Versuchsbedingungen, die denen der Aldehydautoxydation angeglichen sind.

Die angewendeten Mengen Benzopersäure und Benzoesäure entsprachen bei allen Versuchen dem Verhältnis der beiden Verbindungen, das bei der Autoxydation des Benzaldehyds in dem betreffenden Lösungsmittel zur Zeit des maximalen Gehalts an Benzopersäure bestand[3]).

---

[1]) Bodendorf, Dissertation, Königsberg (1928).

[2]) Helv. **19**, 1062 (1936).

[3]) Weiteres siehe im experimentellen Teil.

Aus dem Abfall der Benzopersäurekonzentrationen (Fig. 5 und 6) folgt, daß bei dem angewandten großen Überschuß an Benzaldehyd die Umsetzung eine Reaktion erster Ordnung ist.

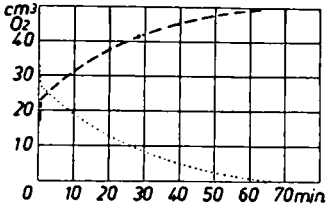


Fig. 5.
Oxydation von 5 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit Benzopersäure bei 25°.

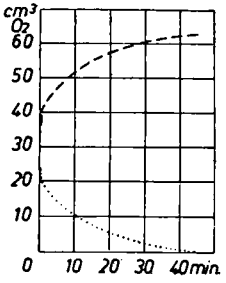
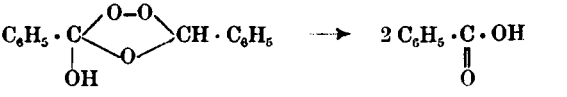


Fig. 6.
Oxydation von 5 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Chlorbenzol mit Benzopersäure bei 25°.

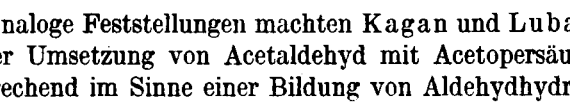
Zu Fig. 5 (Tetrachlorkohlenstoff)			Zu Fig. 6 (Chlorbenzol)		
t Min.	$C_6H_5CO_3H$	$k_{(mono)} \cdot 10^2$	t Min.	$C_6H_5CO_3H$	$k_{(mono)} \cdot 10^2$
0	31,8		0	23,2	
0,5	26,3	38,0	0,5	20,4	25,7
5	23,8	5,9	5	14,5	9,4
10	19,9	4,7	10	10,6	7,8
15	16,3	4,5	20	4,7	8,0
25	10,2	4,5	40	1,1	7,6
35	7,0	4,3			
65	1,7	4,5			

Die Geschwindigkeitskonstanten mit den Werten $k_{(mono)} = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$ und $7{,}8 \cdot 10^{-2}$ weisen darauf hin, daß die Benzopersäure den Aldehyd in Chlorbenzol fast doppelt so rasch oxydiert als in Tetrachlorkohlenstoff. Auffällig ist, daß die Konstanz der k-Werte erst nach etwa 5 Minuten erreicht wird; zu Beginn der Umsetzung innerhalb der ersten halben Minute besitzt die Konstante für Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel den nahezu 10-fachen Wert. Wir haben also zunächst bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Benzaldehyd eine sehr viel rascher verlaufende Reaktion zu verzeichnen, die dem monomolekularen Prozeß der Benzoesäurebildung voraus-

geht. Es ist naheliegend, dieses Ineinandergreifen zweier Reaktionen darauf zurückzuführen, daß zunächst ein Addukt von Benzopersäure an Benzaldehyd (entweder acyclisch als Persäureester des Aldehydhydrates oder cyclisch als „Isoozonid" zu formulieren) entsteht, das dann in einer Folgereaktion in 2 Moleküle Benzoesäure zerfällt:



(3)



bzw.

Analoge Feststellungen machten Kagan und Lubarski[1]) bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit Acetopersäure, die entsprechend im Sinne einer Bildung von Aldehydhydrat-persäureester gedeutet wurden.

Der Knick in den Kurven von Fig. 5 und 6 wäre danach so zu erklären, daß sich zunächst mit großer Geschwindigkeit der erwähnte Persäureester des Aldehydhydrates bildet. Diese Reaktion führt aber nur zu einem Gleichgewicht, so daß etwa 10—20 Proc. der angewandten Benzopersäure in dieser Weise gebunden und jodometrisch nicht mehr erfaßbar werden. Daß die Werte für die Benzoesäurekonzentration innerhalb der gleichen Zeit entsprechend stark zunehmen, ist dann darauf zurückzuführen, daß der Perester bei der Titration mit verdünnter Natronlauge zu Benzoesäure zerfällt und als solche titriert wird. Der nach den ersten 5 Minuten sich anschließende *normale* Abfall der Persäurekonzentration bringt dann zum Ausdruck, daß der Persäureester in langsamer und daher geschwindigkeitsbestimmender Reaktion in zwei Moleküle Benzoesäure zerfällt[2]).

---

[1]) J. physic. Chem. **39**, 847 (1935); vgl. auch A. Rieche, Z. Ang. **44**, 896 (1931); **49**, 101 (1936).

[2]) Als unwahrscheinlich abzulehnen ist die andere mögliche Interpretation der Kurvenknicke, daß zwar in schneller Reaktion der Persäureester des Aldehydhydrates entsteht, daß aber die Benzoesäurebildung nicht über den Persäureester, sondern über Benzopersäure und Benzaldehyd ohne Adduktbildung erfolgt, und daß auf *diese* Umsetzung die langsamere monomolekulare Reaktion zurückzuführen ist. Versuche, den

Um nun festzustellen, ob der jodometrisch bei der Aldehydautoxydation erfaßte Peroxydsauerstoff mit dem der synthetischen Benzopersäure zu identifizieren ist, wurde in dem folgenden Näherungsverfahren der Abfall der Persäurekonzentrationen bei der Autoxydation des Benzaldehyds (Fig. 2 und 3) mit dem bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Benzaldehyd (Fig. 5 und 6) verglichen.

Geht man von der Annahme aus, daß der gesamte bei der Autoxydation aufgenommene Sauerstoff zunächst Benzopersäure bildet, die dann den Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert, so gilt die Beziehung:

$$C_t = A \cdot t - x,$$

worin C_t die nach Ablauf von t Minuten entstandene Menge Benzopersäure, A die Absorptionsgeschwindigkeit (in ccm Sauerstoff pro Minute) und damit die Bildungsgeschwindigkeit der Benzopersäure und x die durch die Oxydation des Benzaldehyds verbrauchte Menge Persäure bedeuten.

Nach der Gleichung für die Reaktion erster Ordnung ist weiterhin:

$$k \cdot t = \ln \frac{a}{a - x}.$$

Die „Anfangskonzentration" a der Benzopersäure ist gegeben durch das Integral von 0 bis t über die Absorptionsgeschwindigkeit. Da diese konstant ist (sofern t nicht zu große Werte annimmt), kann man $a = {}^1/_2 A \cdot t$ setzen. Dann folgt für die Gleichung der monomolekularen Reaktion:

$$k \cdot t = \ln \frac{A \cdot t}{2\left(\frac{A \cdot t}{2} - x\right)}; \quad x = \frac{A \cdot t}{2e^{k \cdot t}}(e^{k \cdot t} - 1).$$

Daraus ergibt sich für die erste Gleichung nach dem Einsetzen und Vereinfachen:

(I) $$C_t = \frac{A \cdot t}{2e^{k \cdot t}}(e^{k \cdot t} + 1)\ ^1).$$

Persäureester des Aldehydhydrates aus Benzopersäure und Benzaldehyd zu isolieren, um dessen Zerfallsgeschwindigkeit zu bestimmen, scheiterten. Ebenso mißglückten Versuche, mit Hilfe von Diazomethan das Gleichgewicht zwischen Persäureester und dessen Komponenten festzulegen, da das Diazomethan mit Benzopersäure außer Stickstoff noch Sauerstoff in Freiheit setzt. Dagegen bereitete die bekannte Umsetzung des Diazomethans mit Benzaldehyd zu Acetophenon hier keine Komplikationen, da sie unter den angewandten Bedingungen zu langsam verläuft.

[1]) Wie erwähnt, gilt die Gleichung (I) nur so lange, als t nicht zu große Werte annimmt, also unter Bedingungen, bei denen die Aldehydkonzentration und damit auch die Absorptionsgeschwindigkeit A als praktisch konstant anzusehen sind. Denn für sehr hohe t-Werte nähert sich C_t in der Gleichung (I) dem Grenzwert $C_t = {}^1/_2 A \cdot t$, der mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang zu bringen wäre.

Die folgenden Tabellen zeigen die bei der Aldehydautoxydation gefundenen Mengen an vorhandener Benzopersäure (in O_2-Äquivalenten) und die berechneten Werte, wenn man in die Gleichung (I) für k die S. 147 ermittelten k_{mono}-Werte $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ (Tetrachlorkohlenstoff) bzw. $7{,}8 \cdot 10^{-2}$ (Chlorbenzol) und für A die aus den Absorptionskurven der Fig. 2 und 3 abzulesenden Absorptionsgeschwindigkeiten 2,1 ccm/Min. (Tetrachlorkohlenstoff) bzw. 3,3 ccm/Min. (Chlorbenzol) einsetzt.

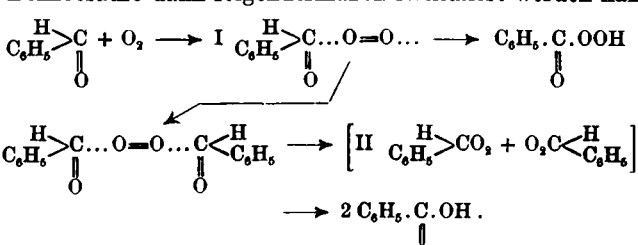
Zu Fig. 3 (Tetrachlorkohlenstoff)			Zu Fig. 2 (Chlorbenzol)		
t Min.	Gef.	Ber.	t Min.	Gef.	Ber.
0	3,6		0	3,0	
2,9	5,9	5,8	3,0	7,0	8,9
7,1	12,4	12,9	7,2	12,5	18,7
10,5	18,1	17,9	13,3	21,1	29,6
19,4	26,5	29,1	15,7	19,0	33,6
23,5	28,0	33,2	22,0	21,6	43,0

Für die Autoxydation in Tetrachlorkohlenstoff findet man befriedigende Übereinstimmung zwischen den errechneten und gefundenen Benzopersäurewerten innerhalb der ersten 15 Minuten, also etwa bis zu dem Zeitpunkt, in dem die Persäurekurve ihr Maximum erreicht hat. Von da ab liegen die berechneten Werte über den gefundenen. Diese Diskrepanz tritt noch stärker für den Vorgang in Chlorbenzol in Erscheinung. Zum Teil ist diese zunehmende Abweichung der gefundenen und berechneten Werte darauf zurückzuführen, daß bei der Autoxydation Benzoesäure entsteht, die, wie oben nachgewiesen, die Umsetzung der Persäure mit Benzaldehyd beschleunigt. Diese Variable fand in der Gleichung (I) keine Berücksichtigung.

Die katalytische Wirkung der Benzoesäure, die in der Bildung der Maxima (Fig. 1—4) ihren Ausdruck findet, läßt sich nun leicht damit erklären, daß die Säure mit zunehmender Konzentration die Acetalbildung des Aldehyds mit Persäure beschleunigt, die ja Voraussetzung für die Umsetzung der Persäure mit Aldehyd zu Benzoesäure ist. In Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel entsteht die Benzoesäure nur langsam, so daß ihre Menge zunächst nicht ausreicht, um die

Bildung des Perester-aldehydhydrates merklich zu beschleunigen. Daher stimmen die gefundenen Werte der Benzopersäure recht gut mit den nach Gleichung (I) berechneten überein. In Chlorbenzol bildet sich die Benzoesäure schneller, da die Oxydation des Benzaldehyds mit Benzopersäure rascher erfolgt; daher kommt es nicht zur Ausbildung eines ausgeprägten Maximums. In reinem Benzaldehyd wirkt die erhöhte Aldehydkonzentration im gleichen Sinne.

Ob aber mit der Benzoesäurekatalyse die größeren Abweichungen der gefundenen von den errechneten Werten für den Vorgang in Chlorbenzol und in reinem Benzaldehyd ausschließlich erfaßt sind, halten wir für fraglich. Der tatsächlich aufgefundene schnellere Oxydationsverlauf bei der Autoxydation weist darauf hin, daß die in den Reaktionsfolgen 1, 2 und 3 formelmäßig erfaßten Vorgänge von einem anderen Oxydationsprozeß überlagert werden, bei dem eine aktivierte Form der Benzopersäure im Spiele ist. Der eine von uns hat bereits früher[1]) die Auffassung vertreten, daß die stärkeren Oxydationswirkungen des sich autoxydierenden Benzaldehyds gegenüber Fremdverbindungen, die Benzopersäure nicht anzugreifen vermag, zwanglos mit dem Moladdukt von Sauerstoff an Benzaldehyd, als Vorstufe zur Benzopersäure, zu deuten sind. Diese stärkeren Oxydationswirkungen werden sich naturgemäß auch auf den Benzaldehyd selbst übertragen, dessen Oxydation zu Benzoesäure dann folgendermaßen formuliert werden kann:



Das Moladdukt I stabilisiert sich entweder zu Benzopersäure, die ihrerseits über das Persäureester-aldehydhydrat den Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert. Oder I reagiert unmittelbar

[1]) Wittig u. Mitarbeiter, a. a. O.

mit einem zweiten Molekül Aldehyd über die peroxydischen Zerfallsprodukte II hinweg unter Bildung von 2 Molekülen Benzoesäure.

Zu der Postulierung einer aktiven Form der Benzopersäure führt geradezu zwangsläufig das Verhalten des sich autoxydierenden Benzaldehyds gegenüber gewissen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Wie von uns bereits früher festgestellt, werden die *ω.ω'-Tetraphenyl-polyene*, die für sich gegen Sauerstoff unempfindlich sind, bei der Aldehydautoxydation mitoxydiert, während „synthetische Benzopersäure" auf diese Verbindungen auch in Gegenwart von Benzaldehyd ohne Einwirkung bleibt. Gleichzeitig wird aber die Autoxydation des Aldehyds *in ungleich stärkerem Maße* gehemmt, d. h. mit der Oxydation eines Inhibitormoleküls wird die vieler Aldehydmoleküle unterbunden. Dieser Befund fügt sich in den Rahmen der Feststellung von Bäckström[1]), daß die Autoxydation des Benzaldehyds eine Kettenreaktion ist, daß also die Anregung eines Aldehydmoleküls genügt, um die Oxydation vieler Moleküle auszulösen.

Zur weiteren Klärung des Zusammenhanges zwischen der gehemmten Aldehydautoxydation und der Oxydation des Inhibitors wurde nun die *Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Dibiphenylen-äthylen* erneut untersucht, um die Verteilung des absorbierten Sauerstoffs auf die möglichen Oxydationsprodukte Benzopersäure, Benzoesäure und Fluorenon zu studieren und daraus weitere Schlüsse zu ziehen.

Es wurden daher wieder 5 ccm Benzaldehyd ohne Lösungsmittel, ferner 5 ccm Benzaldehyd in Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff unter den gleichen Bedingungen wie S. 143 beschrieben, mit Sauerstoff geschüttelt — nur mit dem Unterschied, daß jeweilig 0,03 g *Dibi* (Fig. 7) bzw. 0,1 g des Inhibitors (Fig. 8 und 9) hinzugefügt sind.

Die Kennzeichnung der Kurven entspricht der in den vorstehenden Figuren. Es bedeutet also: ..... Benzopersäure-sauerstoff, — — — — Benzoesäure-sauerstoff; daraus setzt sich additiv die nicht unmittelbar abzulesende Gesamtabsorption für Benzaldehyd-sauerstoff —·—·—·— zusammen; ferner entspricht die ———— (2)-Kurve der Dibi-Sauer-

[1]) Am. Soc. **49**, 1460 (1927).

stoff-Aufnahme und ———— (1) ist die unmittelbar zur Messung gelangende Gesamtabsorption des Sauerstoffs. Die Gesamtabsorption für den *Benzaldehyd* ergibt sich durch jeweilige Addition der jodometrisch (Benzopersäure) und acidimetrisch (Benzoesäure) erfaßbaren Sauerstoffmengen, andererseits läßt sich aus der jeweiligen Differenz dieser Benzaldehyd-O_2-Werte und der volumetrisch bestimmbaren Gesamtabsorption der Kurvengang für die Oxydation des *Dibi* zu Fluorenon ermitteln.

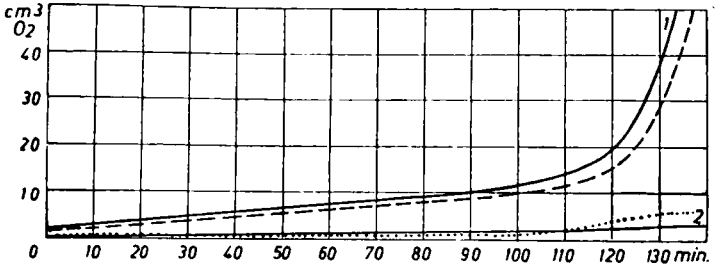


Fig. 7.
5 ccm Benzaldehyd und 0,03 g Dibi.

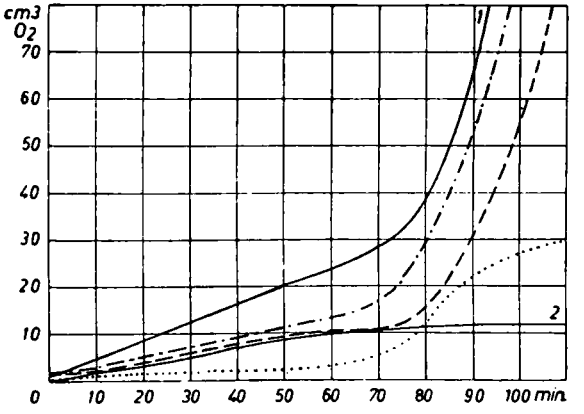


Fig. 8.
5 ccm Benzaldehyd und 0,1 g Dibi in 10 ccm Chlorbenzol.

Der Verlauf der Kurven zeigt zunächst, daß bereits geringe Zusätze von *Dibi* zu autoxydierendem Benzaldehyd die Sauerstoffaufnahme beträchtlich hemmen, und daß erst nach der Oxydation des Inhibitors zu Fluorenon, bei der die rote

Farbe der Lösung in eine gelbe übergeht und die Dibikurve nun parallel zur Abszissenachse verläuft, die normale Absorptionsgeschwindigkeit annähernd wieder erreicht wird (vgl. hierzu die Fig. 1—3). Es folgt aus diesem Befund, daß die Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs und dessen inhibierende Wirkung in ursächlichem Zusammenhang stehen, zumal *Dibi* in Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol allein

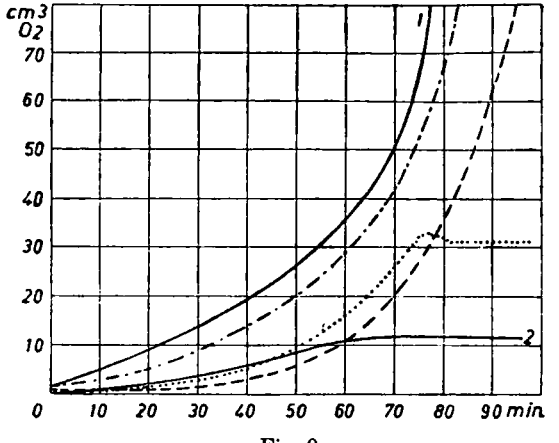


Fig. 9.

5 ccm Benzaldehyd und 0 1 g Dibi in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

gegenüber Sauerstoff auch im Sonnenlicht unbegrenzt haltbar ist.

Bemerkenswert ist nun die Verteilung des aufgenommenen Sauerstoffs auf die Oxydationsprodukte des Benzaldehyds. Wie ein Vergleich mit den Fig. 1—3 lehrt, wird *in Gegenwart des Inhibitors die Konzentration der Benzopersäure stark herabgedrückt*, während die der Benzoesäure im Verhältnis zur Persäurekonzentration heraufgesetzt wird. Besonders eindrucksvoll zeigt sich das für den Vorgang in Tetrachlorkohlenstoff, bei dem in Abwesenheit des *Dibi* die Persäurekurve anfänglich mit der Kurve der Gesamtabsorption fast zur Deckung gelangt, während das in Gegenwart des Inhibitors nicht der Fall ist. Nach der Oxydation des *Dibi* zu Fluorenon wird wieder die gleiche Verteilung des aufgenommenen Sauerstoffs angestrebt,

wie sie in reinem Benzaldehyd (Fig. 1—3) beobachtet werden konnte; dabei zeigen die Werte für den Benzopersäuresauerstoff wieder ein schwaches Maximum.

Um das Absinken der Persäurekonzentrationen in Gegenwart des Inhibitors zu deuten, wurde zunächst geprüft, ob die Anwesenheit von *Dibi* die Umsetzung von Benzopersäure mit Benzaldehyd zu Benzoesäure in irgendeiner Weise beeinflußt. Um den fraglichen Dibieffekt möglichst plastisch hervortreten zu lassen, wurde das Konzentrationsverhältnis: Dibi zu Benzaldehyd stark zugunsten des Kohlenwasserstoffs verschoben

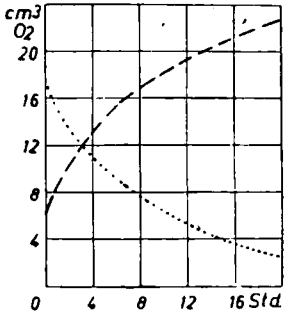


Fig. 10.
Benzopersäure-oxydation von 1 ccm Benzaldehyd in 30 ccm Chlorbenzol.

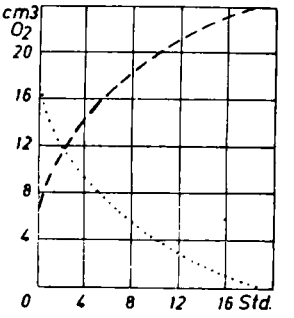


Fig. 11.
Wie Fig. 10, aber bei Gegenwart von 0,2 g Dibi.

und den Versuchsbedingungen der Benzaldehydautoxydation bei höheren Dibikonzentrationen (entsprechend Fig. 14) angeglichen. Die beigefügten Fig. 10—13 zeigen die Umsetzungsgeschwindigkeiten von Benzopersäure mit je 1 ccm Benzaldehyd in 30 ccm Chlorbenzol, bzw. Tetrachlorkohlenstoff ohne und unter Zusatz von je 0,2 g *Dibi*.

Wie aus den Benzopersäurekurven zu entnehmen ist, sinkt der Sauerstoffwert innerhalb 16 Stunden für den Vorgang in Chlorbenzol von 18,0 auf 3,4 in Abwesenheit von *Dibi* und auf 1,2 in Gegenwart von *Dibi*, innerhalb der gleichen Zeit beobachten wir für den Vorgang in Tetrachlorkohlenstoff ein Absinken von 11,4 auf 1,0 bzw. 1,2. Aus diesen Be-

funden folgt, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff auf die Oxydation des Benzaldehyds mit Benzopersäure entweder gar keinen (Tetrachlorkohlenstoff) oder nur unbedeutenden (Chlorbenzol) Einfluß ausübt, der mit dem bei der Aldehydautoxydation beobachteten erheblichen Absinken der Benzopersäurekonzentration in keinerlei Beziehungen steht. Außerdem bleibt die Benzopersäure auf das *Dibi* ohne Einwirkung, da dieses nach beendeter Umsetzung unverändert zurückzugewinnen ist.

Demzufolge ist die Hemmung der Aldehydautoxydation auf eine Verzögerung der Benzopersäure-bildung zurückzuführen; ein

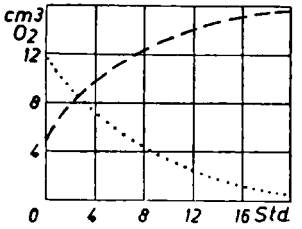


Fig. 12.
Benzopersäure-oxydation von 1 ccm Benzaldehyd in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

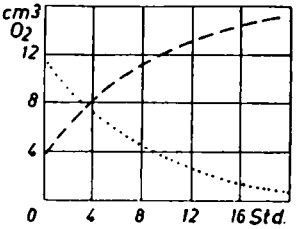


Fig. 13.
Wie Fig. 12, aber bei Gegenwart von 0,2 g Dibi.

zwangsläufig sich ergebendes Resultat, das nun auch das Absinken der Benzopersäurekonzentration erklärt: Denn wenn die Persäure langsamer entsteht, und wenn diese den Benzaldehyd mit der gleichen Geschwindigkeit wie ohne Zusatz von Inhibitor zu Benzoesäure oxydiert, dann muß die verzögerte Bildung und der mit unveränderter Geschwindigkeit erfolgende Verbrauch der Persäure ein Absinken der jeweiligen Konzentrationen der Benzopersäure bedingen.

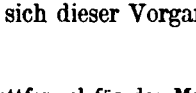
Es erhebt sich nun die weitere Frage, wie die Verzögerung der Benzopersäure-bildung in Gegenwart des Inhibitors zu erklären ist. Die Tatsache, daß diese Verzögerungsreaktion mit der Oxydation des Inhibitors zu Fluorenon gekoppelt ist, wird auf dem Boden der Moladdukttheorie ohne weiteres verständlich. Bei Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf ein angeregtes Benzaldehydmolekül bildet sich zunächst ein Mol-

addukt beider Komponenten[1]). Eine Anregung des Aldehydmoleküls, etwa durch Einstrahlung von Photonen, ist Voraussetzung für die Aufnahme von Sauerstoff, bei dessen Umsetzung zur Benzoesäure im Sinne einer Kettenreaktion neue Aldehydmoleküle aktiviert werden. Ob diese Anregung auch thermisch herbeizuführen ist, wie eigene Versuche beweisen, und ob weiterhin Schwermetallsalze dabei eine Rolle spielen[2]), soll hier nicht erörtert werden. Das entstehende Moladdukt ist reaktionsfähiger als Benzopersäure und vermag daher *Dibi* zu Fluorenon zu oxydieren, bevor es sich zur Benzopersäure stabilisiert und entweder über diese Verbindung oder in unmittelbarer Einwirkung auf Benzaldehyd (nach dem Schema S. 151) die Oxydation des Aldehyds zu Benzoesäure herbeiführt. Da mit der Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch das Moladdukt ein Glied aus der Kette der Aldehydautoxydation herausgelöst wird, vermögen wenige Inhibitormoleküle die Autoxydation vieler Aldehydmoleküle zu unterbinden.

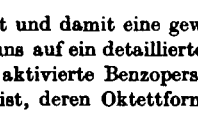
Formelmäßig läßt sich dieser Vorgang durch das folgende Schema darstellen:

---

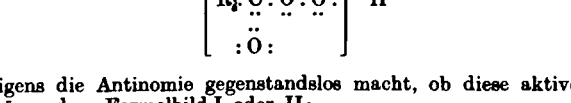
[1]) Die mögliche Oktettformel für das Moladdukt:



läßt eine gewisse Stabilität und damit eine gewisse Lebensdauer für das Gebilde erwarten. Ohne uns auf ein detailliertes Formelbild festzulegen, sei betont, daß auch eine aktivierte Benzopersäure im Sinne einer ionisierten Persäure denkbar ist, deren Oktettformel:

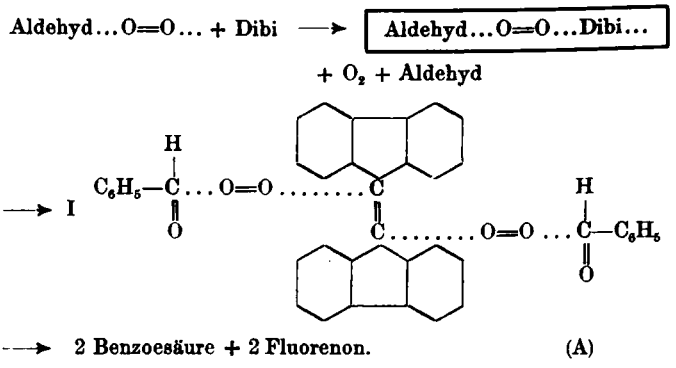


übrigens die Antinomie gegenstandslos macht, ob diese aktive Benzopersäure dem Formelbild I oder II:



entspricht.

[2]) Kuhn u. Meyer, Naturwiss. **16**, 1028 (1928).



2 Benzoesäure + 2 Fluorenon. (A)

Danach zerfällt das Aggregat I zu Benzoesäure und Fluorenon. Ob es zur Bildung von I kommt, oder ob das Aggregat im Zuge seiner Entstehung bereits zerfällt, bleibe dabei hingestellt. Von Bedeutung erschien uns dagegen die Frage, ob eine im Schema zum Ausdruck kommende „hälftige Teilung" des Sauerstoffs die Fluorenonbildung bedingt[1]), oder ob der Sauerstoff molekular an *Dibi* weitergegeben wird, wie das nach Untersuchungen von Ziegler und Mitarbeitern[2]) bei der Aktivierung des Sauerstoffs durch *Triphenyl-methyl* anzunehmen ist.

Einen weiteren Einblick in diesen Vorgang gestatteten die Ergebnisse, die bei der *Autoxydation des Benzaldehyds bei höheren Dibi-Konzentrationen* gewonnen wurden. Zur Untersuchung gelangte eine Lösung von 1 ccm Benzaldehyd in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff, dem 0,2 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zugesetzt waren. Das Molverhältnis zwischen Benzaldehyd und Inhibitor, das bei den oben besprochenen Versuchen (Fig. 8 und 9) rund 150 : 1 betrug, wurde zugunsten des *Dibi* auf das Verhältnis 15 : 1 reduziert. Bei der Autoxydation unter diesen Bedingungen konnten die schon früher[3]) gemachten Beobachtungen bestätigt werden, daß *der Oxydationsvorgang bei höheren Dibikonzentrationen beschleunigt abläuft.* Während 1 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff ohne Zusatz von *Dibi* den Sauerstoff

[1]) Vgl. Jorissen, Ph. Ch. 22, 46 (1897).
[2]) A. 504. 162, 182 (1933).
[3]) G. Wittig u. W. Lange, a. a. O.

mit einer Geschwindigkeit von 1 ccm pro Stunde aufnimmt (Fig. 4), wird die Benzaldehydoxydation in Gegenwart von *Dibi* zu Beginn der Reaktion beschleunigt, wie aus der —.—.—. gezeichneten Kurve der Fig. 14 zu ersehen ist. Mit zunehmendem Verbrauch des Kohlenwasserstoffs sinkt die Geschwindigkeit der Aldehydoxydation ständig und läßt nach etwa 10 Stunden die inhibierende Wirkung des *Dibi* erkennen. Nach seiner Oxydation zu Fluorenon (nach etwa 20 Stunden) nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit wieder zu und erreicht fast den konstanten Wert, der in Abwesenheit des *Dibi* beobachtet wurde (1 ccm Sauerstoff pro Stunde).

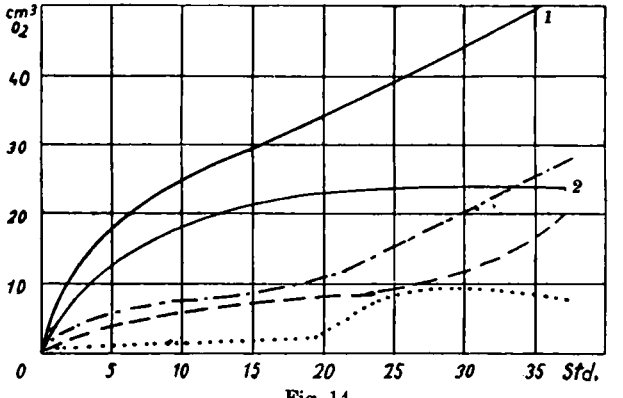


Fig. 14.

1 ccm Benzaldehyd und 0,2 g *Dibi* in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Wir haben also drei Zeitphasen, innerhalb derer die Aldehydautoxydation grundsätzlich verschieden abläuft: bei hoher Dibi-Konzentration beschleunigte Autoxydation, die bei abnehmender Dibi-Konzentration in die inhibierte Autoxydation übergeht und nach Verbrauch des Inhibitors schließlich die normale Geschwindigkeit des reinen Benzaldehyds annimmt.

Aufschlußreich ist nun der Verlauf der Benzopersäure- und Benzoesäure-Kurve. Hiernach ist die *Persäure*-Konzentration, solange noch *Dibi* vorhanden ist, fast auf den Nullwert herabgedrückt, und erst nach der Zerstörung des Kohlenwasserstoffs

(nach etwa 20 Stunden) steigt die Persäure-Konzentration erheblich an, wobei sie dem Maximum entgegenstrebt, das dem bei der Autoxydation des reinen Benzaldehyds entspricht. Andererseits fällt die Kurve der *Benzoesäure*-bildung in den ersten 15 Stunden praktisch mit der der Benzaldehydoxydation zusammen. Wir haben also eine Umkehrung der Benzopersäure- und Benzoesäure-Konzentrationen, wenn man den Vorgang mit dem von 1 ccm Benzaldehyd allein in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 4) vergleicht. Da dessen Oxydationsgeschwindigkeit zufällig der *durchschnittlichen* Geschwindigkeit der Aldehydoxydation nach Fig. 14 gleichkommt, so tritt die Umkehrung der Konzentrationen besonders sinnfällig in Erscheinung. Da nun nach den oben besprochenen Versuchen (Fig. 12 und 13) *Dibi* die Geschwindigkeit der Umsetzung von Benzopersäure und Benzaldehyd zu Benzoesäure in keiner Weise beeinflußt, und da demzufolge eine Umkehrung der Persäure- und Benzoesäure-Konzentrationen bei der beschleunigten Aldehydoxydation nicht auf eine beschleunigte Oxydation des Benzaldehyds mittels Benzopersäure zurückgeführt werden kann, so bleibt als plausible Erklärung nur die, daß einerseits die niedrige Persäure-Konzentration auf eine durch die höhere Dibi-Konzentration besonders starke Verzögerung der Persäurebildung zurückzuführen ist, und daß andererseits die hohe Benzoesäure-Konzentration einer beschleunigenden Reaktion zuzuschreiben ist, bei der Benzaldehyd unter Umgehung der Benzopersäure unmittelbar zu Benzoesäure oxydiert wird. Es ist naheliegend, diese Reaktion, die unabhängig von der inhibierenden verlaufen muß, folgendermaßen zu formulieren:

$$\text{Dibi}\ldots\text{O=O}\ldots + \text{Aldehyd} \longrightarrow \boxed{\text{Aldehyd}\ldots\text{O=O}\ldots\text{Dibi}\ldots}$$

$$+ O_2 + \text{Aldehyd} \longrightarrow \text{Aldehyd}\ldots\text{O=O}\ldots\text{Dibi}\ldots\text{O=O}\ldots\text{Aldehyd}$$

$$\text{(B)} \longrightarrow 2\ \text{Benzosäure} + 2\ \text{Fluorenon}.$$

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff *vermag von sich aus Sauerstoff molekular zu binden und liefert mit Benzaldehyd dasselbe Moladdukt, das aus dem Benzaldehyd-sauerstoff-Addukt im Zusammenwirken mit Dibi (entsprechend Schema A S. 158) entsteht.* In beiden Fällen bildet sich über das Aggregat I Benzoe-

säure und Fluorenon. Da *Dibi* in Tetrachlorkohlenstoff allein gegenüber Sauerstoff beständig ist, so ist also die *Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erst dann möglich, wenn das Moladdukt von Sauerstoff an Dibi ein Substrat findet, das Sauerstoff seinerseits molekular zu binden vermag, wobei der verbrückende Sauerstoff auf die beiden Komponenten* — jedenfalls bei diesem Beispiel — *hälftig aufgeteilt wird.*

Die durch *Dibi* inhibierte und beschleunigte Aldehydoxydation sind also zwei unabhängig nebeneinanderherlaufende Reaktionen, obwohl sie zum gleichen Addukt:

Aldehyd ... O=O ... Dibi ...

führen. Bei kleinen Dibi-Konzentrationen dominiert die *Verzögerung* der Sauerstoffaufnahme, da mit der Bildung dieses Adduktes eine ganze Kette von oxydationsfähigen Benzaldehydmolekülen abgebrochen wird. Das ist in verstärktem Maße bei höheren Dibi-Konzentrationen der Fall, aber gleichzeitig rückt nun die durch *Dibi beschleunigte* Aldehydoxydation in den Vordergrund. Daß auch diese dem Schema B entsprechende Reaktion Anlaß zur Ausbildung (wenn auch nur) kurzer Ketten geben kann, ist sehr wahrscheinlich auf Grund folgender Überlegungen. Bei strenger Gültigkeit des Schemas (B) müßte die Verteilung des aufgenommenen Sauerstoffs auf den Benzaldehyd und den ungesättigten Kohlenwasserstoff äquivalent sein, es sollten also in Fig. 14 die Kurven der Benzoesäure- und Fluorenon-Bildung zur Deckung kommen. Das ist in den ersten 15 Stunden aber auch nicht angenähert der Fall, vielmehr übersteigt die Dibi-Kurve die Benzoesäure-Kurve ganz erheblich. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß das intermediär entstehende Addukt:

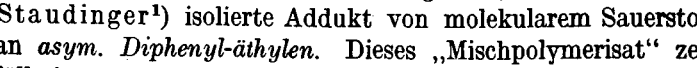
Aldehyd ... O=O ... Dibi ... O=O ...,

das nach Schema A und B mit Benzaldehyd reagiert, bei höheren Dibikonzentrationen statt dessen mit Dibi zusammentrifft und nun nach Schema C weiterreagiert:

(C) Aldehyd ... O=O ... Dibi ... O=O ... + Dibi
→ Aldehyd ... O=O ... Dibi ... O=O ... Dibi ... + O_2 + Aldehyd
→ Aldehyd ... O=O ... Dibi ... O=O ... Dibi ... O=O ... Aldehyd
→ 2 Benzoesäure + 4 Fluorenon.

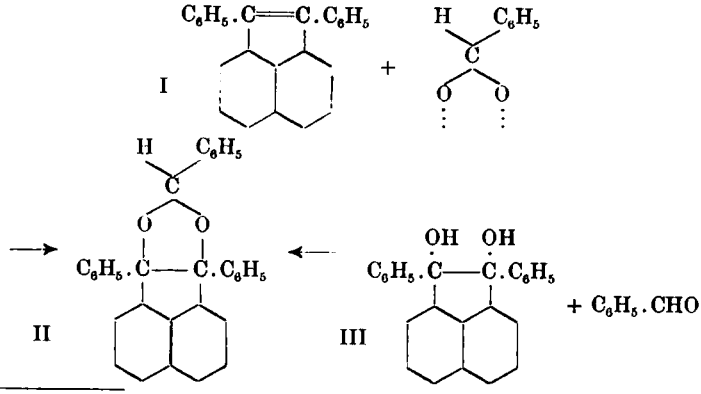
Auch hier, wie früher, bleibe dabei dahingestellt, ob das Endprodukt der Kette tatsächlich entsteht, oder ob es über dessen Teile im Sinne einer Reaktionskette fortschreitet. Wahrscheinlich wird das Gebilde auf der einen Seite weiter wachsen, wenn auf der anderen Seite schon der Zerfall eingesetzt hat.

Daß derartige in Kettenreaktionen heranwachsende Aggregate unter Umständen existenzfähig sind, beweist das von Staudinger[1]) isolierte Addukt von molekularem Sauerstoff an *asym. Diphenyl-äthylen.* Dieses „Mischpolymerisat" zerfällt in Wasser quantitativ in *Benzophenon* und *Formaldehyd*:



Die Analogie zu den obengebrachten Addukten von Sauerstoff an *Dibi* und *Benzaldehyd* ist unverkennbar; sie zerfallen wie das Staudingersche Polymere unter hälftiger Teilung des verbrückenden Sauerstoffs.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß sich das *9,10-Diphenyl-acenaphthylen* gegenüber sich oxydierendem Benzaldehyd ganz anders verhält[2]). Dieser ebenfalls orangefarbene ungesättigte Kohlenwasserstoff inhibiert zwar auch die Autoxydation des Aldehyds. Dabei bildet sich aber nicht das erwartete *1,8-Dibenzoyl-naphtalin* — jedenfalls nicht in faßbaren Mengen —, sondern es läßt sich das *cyclische Acetal II* in Ausbeuten von 65 Proc. isolieren:



[1]) B. 58. 1079 (1925).

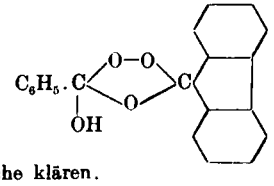
[2]) Wittig u. Henkel, a. a. O.

Daß dieses nicht aus dem entsprechenden *Glycol* und Benzaldehyd (III ⟶ II) während der Autoxydation entstanden ist, folgt aus der Feststellung, daß sowohl das *cis*- wie das *trans*-Glycol aus sich oxydierendem Benzaldehyd unverändert wieder zu gewinnen sind. Wahrscheinlich vermag dieser Kohlenwasserstoff das bei der Autoxydation (entsprechend dem S. 151 gebrachten Schema) sich bildende Peroxyd $C_6H_5.CHO_2$ wegzufangen, bevor es sich zu Benzoesäure stabilisiert.

Man ersieht hieraus, daß sich die aus dem Verhalten von *Dibi* gegenüber sich oxydierendem Benzaldehyd entwickelten Vorstellungen nicht ohne weiteres auf das Oxydationsgeschehen in Gegenwart anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe übertragen lassen[1]). Gemeinsam ist allen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die verzögernde Wirkung gegenüber autoxydierendem Aldehyd, aber die Art der chemischen Wechselwirkung ist von Fall zu Fall verschieden. Es wird daher erforderlich sein, an einem größeren Versuchsmaterial zu prüfen, wieweit sich diese Vorgänge von einheitlichen Gesichtspunkten aus betrachten lassen.

Der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* sind wir für die Gewährung von Mitteln und Herrn Direktor Dr. Bayer-Leverkusen für die Überlassung wertvoller Präparate zu Dank verpflichtet.

[1]) In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß *Dibi* bei der Autoxydation des Benzaldehyds, sofern es in geringen Konzentrationen zugegen ist, praktisch quantitativ in *Fluorenon* übergeht; in Gegenwart größerer Mengen an *Dibi* jedoch bildet sich neben Fluorenon eine merkliche Menge an peroxydischen Verbindungen, die sich bislang nicht trennen ließen. Bei der reduzierenden Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge liefern sie *Fluorenol* und *Benzoesäure* in angenähert äquivalenten Mengen. Daß diese Substanz nicht nachträglich aus *Fluorenon* in sich oxydierendem Benzaldehyd entsteht, wurde geprüft. Die Zusammensetzung des Präparates, in dem auf Grund analytischer Daten wahrscheinlich die folgende Verbindung enthalten ist:



sollen weitere Versuche klären.

Beschreibung der Versuche.

A. Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel.

1. *Dibiphenylen-äthylen* wurde in der von Wittig und Lange[1]) beschriebenen Weise aus *Fluorenylbromid* und methanolischem Ätzkali dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt es scharf bei 187°. Ausbeute 30% an Reinprodukt.

Eine wesentlich vereinfachte Synthese führt auf folgendem Wege zum Ziel: 4,5 g *Fluoren* und 5 g *Fluorenon* werden in 75 ccm Dekalin gelöst und unter Stickstoff mit 1,5 g fein gepulvertem Natriumamid versetzt. Man erhitzt das Gemisch 1 Stunde auf 150° und gießt es nach dem Erkalten in Wasser. Die Lösung des entstandenen *Dibi* in Dekalin wird abgetrennt und das Lösungsmittel i. V. abdestilliert. Nach der Umkrystallisation aus Benzol schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 187°. Ausbeute 1,1 g. Das nach dieser Methode gewonnene *Dibi* wurde jedoch nicht zu den Aldehydoxydationen verwendet, da nur das erstgenannte Verfahren die Gewähr bot, daß die Präparate frei von katalytisch wirkenden Verunreinigungen waren.

2. *Benzaldehyd* (reinst, für analytische Zwecke, von Schering-Kahlbaum) wurde unter Stickstoff in einer Lithiumphenyl-bürette aus braunem Glas aufbewahrt, die eine Entnahme von abgemessenen Mengen unter Ausschluß von Sauerstoff gestattet. Der zur Verwendung gelangende *Stickstoff* wurde einer Bombe entnommen und passierte vor Gebrauch eine Waschflasche mit konz. alkalischer Pyrogallol-Lösung.

3. *Benzopersäure* stellte man nach Brooks[2]) aus Benzoylchlorid und wäßriger Natriumsuperoxyd-Lösung her. Die erhaltenen Lösungen der Persäure in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chlorbenzol wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Eisschrank aufbewahrt. Die Bestimmung des Gehalts an Benzopersäure und Benzoesäure erfolgte nach dem S. 169 beschriebenen Verfahren.

4. *Benzoesäure* wurde durch Umkrystallisation aus destilliertem Wasser gereinigt. Sie fand auch als Urtitersubstanz Verwendung.

5. *Tetrachlorkohlenstoff* „puriss., schwefelfrei" von Merck.

6. *Chlorbenzol* „puriss." von Merck.

B. Apparatives.

Die *Schüttelapparatur*[3]) besteht aus einem festen Holzgestell und einem beweglichen Schlitten mit Zapfen, an denen 6 Schüttelbirnen mit Gummiringen elastisch so befestigt sind, daß sie während der Schüttelbewegung einzeln abgenommen und befestigt werden können.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Am. Soc. 55, 4310 (1933).

[3]) Eine Abbildung der Schüttelapparatur und weitere Einzelheiten findet man in der Dissertation von G. Pieper, Freiburg (1940).

Die *Schüttelbirnen* (Fig. 15) bestehen aus einem Kolben von etwa 100 ccm Inhalt mit abgeflachtem Boden, der gleichzeitig auch als Gefäß zur Ausführung der Titrationen dient, und dem Aufsatz mit Tropftrichter und Zu- und Ableitungsrohr für Sauerstoff. Kolben und Aufsatz sind durch einen Normalschliff mittels zweier Spiralfedern aneinander befestigt. Das Zuleitungsrohr für Sauerstoff ragt in den Kolben hinein, um beim Durchleiten ein möglichst schnelles Füllen mit dem Gas zu gewährleisten.

Der *Sauerstoff*, der einer Bombe entnommen ist, passiert zunächst eine Waschflasche mit Trikresylphosphat als Blasenzähler und wird von beiden Seiten eines Verteilerrohres mit 6 Hähnen den Schüttelbirnen

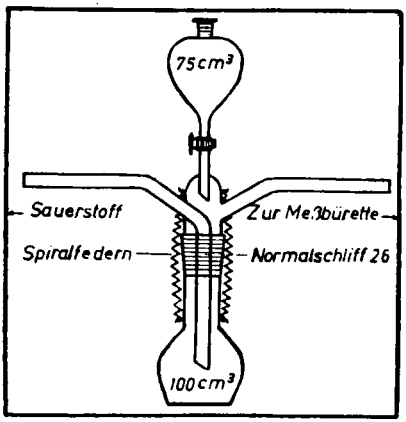


Fig. 15.

zugeleitet. An das Verteilerrohr ist außerdem ein *Überdruckventil* angeschlossen, das aus einem mit Quecksilber gefülltem Meßzylinder besteht, in den ein Glasrohr eingesenkt ist. An einer Skala kann die Eintauchtiefe des Rohres abgelesen und damit ein beliebiger Überdruck in der Apparatur eingestellt werden. Da der Barometerstand während der Versuche niemals über 760 mm war, konnte durch diese einfache Vorrichtung jeweils ein Druck von 760 mm in der Apparatur zu Beginn jedes Versuches eingestellt werden.

Zur Ablesung des absorbierten Sauerstoffs sind die Schüttelbirnen jeweilig mit Meßbüretten verbunden, die auf ein Holzgestell montiert sind, und deren Niveaurohre sich durch Befestigung an eingelassenen Gleitschienen nach oben und unten verschieben lassen. Am Kopfende der 6 Büretten befinden sich Dreiwegehähne (Fig. 16). Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber.

Die gesamte Apparatur ist in einem Raum aufgebaut, der durch einen *Thermoregulator* auf $25 \pm 0{,}1^0$ zu halten ist. Das Zimmer ist vom

Tageslicht abgeschlossen und wird von einer 200-W-Lampe beleuchtet, die in etwa 2,5 m Entfernung von der Apparatur an der Decke hängt.

C. Zur Messung der Sauerstoffabsorption.

1. Beim Konzentrationsverhältnis: 5 ccm Benzaldehyd zu 10 ccm Lösungsmittel.

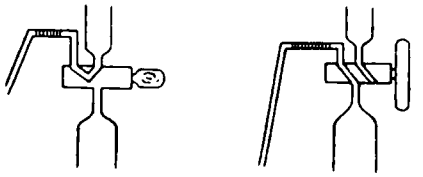
Die Sauerstoffaufnahme erfolgt bei diesem Konzentrationsverhältnis relativ schnell, andererseits ist immer eine gewisse Zeit erforderlich, bis die Apparatur mit Sauerstoff gefüllt ist und der Dampfdruck des Lösungsmittels sich eingestellt hat. Daraus ergibt sich, daß der Benzaldehyd stets schon eine gewisse Menge Sauerstoff absorbiert hat, ehe die Messung beginnen kann. Um diesen Fehler möglichst zu eliminieren, wurde in der sogenannten *Vorperiode*, die die Zeit vor Beginn der eigentlichen Messung umfaßt, nach der folgenden Zeittafel gearbeitet.

t Min.	Arbeitsgang
0	Das Lösungsmittel befindet sich im Reaktionsgefäß an der Schüttelapparatur, die Meßbürette ist mit Quecksilber gefüllt. Der Sauerstoff (2—3 Blasen pro Sekunde) wird durch die Apparatur geleitet unter gleichzeitigem Schütteln, um die Sättigung mit Lösungsmitteldampf möglichst zu beschleunigen. Der Bürettenhahn (Fig. 16) ist in Stellung 1, damit der Sauerstoff ins Freie entweichen kann.
4	Füllen der Bürette mit Sauerstoff durch Umstellen des Hahnes in Stellung 2 (Fig. 16) und Senken des Niveaurohres.
5	Unterbrechen der Schüttelei, Einfüllen des Benzaldehyds. Der Bürettenhahn wird so gestellt, daß der weiter durchgeleitete Sauerstoff nach außen entweicht.
7,5	Einstellen von 760 mm Druck durch Umstellen des Bürettenhahnes nach vorheriger entsprechender Einstellung des Überdruckventils.
8	Ende des Einleitens von Sauerstoff durch Schließen des Hahnes am Verteilerrohr, Anstellen der Schüttelmaschine, Beginn der Messung.

Während dieser Vorperiode von insgesamt 8 Minuten war also der Benzaldehyd 3 Minuten mit Sauerstoff in Berührung, bevor die Absorptionsmessung einsetzte. Der während dieser Zeit vom Aldehyd aufgenommene Sauerstoff wurde durch Titration eines Ansatzes am Ende der Vorperiode bestimmt. Die erhaltenen Werte sind auf der Ordinatenachse der vorstehenden Figuren unter $t = 0$ aufgetragen und werden sinngemäß zu den an der Meßbürette abgelesenen Werten hinzugezählt. Aus diesem Grunde beginnen die Kurven der Aldehydautoxydation für $= 0$ nicht im Nullpunkt der Sauerstoffwerte.

Infolge der hohen Absorptionsgeschwindigkeit war es hier nicht möglich, mehr als ein Gefäß gleichzeitig zu schütteln, da sonst die Genauigkeit der Ablesungen beeinträchtigt worden wäre. Die Schüttelbirnen wurden daher nacheinander auf die gleiche Stelle der Apparatur gespannt und die Messung jedes Ansatzes einzeln durchgeführt.

Die an *Dibi* als Inhibitor zugesetzten Mengen wurden vor Beginn der Vorperiode ins Schüttelgefäß gebracht.



Dreiwegehahn in Stellung 1 in Stellung 2

Fig. 16.

Vor jeder *Ablesung der absorbierten Sauerstoffmengen* wurde der nach dem Barometerstand nötige Überdruck mit Hilfe einer mit Millimetereinteilung versehenen rechtwinkligen Glasplatte eingestellt.

Beispiel: Ablesung von 10 ccm absorbierten Sauerstoffs bei einem Barometerstand von 743 mm.

Fig. 17.

M = Meßbürette, N = Niveaurohr, L = Leiste am Bürettengestell.

Da nun zu Beginn der Messung mit dem Überdruckventil ein Druck von 760 mm eingestellt war, konnte man durch Nachfahren mit dem Niveaurohr den Druck in der Apparatur während der ganzen Versuchszeit auf 760 mm halten. Das umständliche Umrechnen der sonst bei Barometerstand abgelesenen ccm Sauerstoff auf 760 mm fiel dadurch fort.

Waren die 50 ccm Sauerstoff der Bürette absorbiert, so wurde der Einlaßhahn am Verteilerrohr für Sauerstoff geöffnet, das Niveaurohr gesenkt, bis der Quecksilberspiegel in der Meßbürette auf 0 stand, und

durch das Überdruckventil automatisch wieder 760 mm Druck hergestellt. Der während der hierfür notwendigen Zeit absorbierte Sauerstoff wurde aus der Absorptionsgeschwindigkeit berechnet und zu den von da ab gemessenen Mengen hinzugezählt.

Zur Feststellung der Gesamtaufnahme im Augenblick der Zugabe der Kaliumjodid-Lösung für die Titration wurde 1 Minute vor der Zugabe abgelesen und auf den Augenblick des Einfließenlassens extrapoliert.

2. Konzentrationsverhältnis: 1 ccm Benzaldehyd zu 30 ccm Lösungsmittel.

In diesem Falle wurde nach folgender Zeittafel gearbeitet:

t Min.	Arbeitsgang
0	Wie beim Konzentrationsverhältnis: 5 ccm Aldehyd zu 10 ccm Lösungsmittel
9	Die Meßbürette wird nach Umstellen des Bürettenhahns durch Senken des Niveaurohres mit Sauerstoff gefüllt.
10	Einfüllen des Benzaldehyds, weiteres Durchleiten des Sauerstoffs.
20	Herstellen von 760 mm Druck in der Apparatur durch Drehen des Bürettenhahnes in Stellung 2 (Fig. 16). Der Sauerstoffstrom wird stark verlangsamt. Während der nächsten 10 Minuten stellt sich der Dampfdruck des Lösungsmittels ein. Etwaiger Sauerstoffverbrauch des Benzaldehyds wird durch Zufuhr aus der Bombe ausgeglichen. Der konstante Überdruck wird durch das Ventil geregelt.
30	Schließen des Hahnes am Verteilerrohr und Beginn der Absorptionsmessung.

Die während der Vorperiode aufgenommene Menge Sauerstoff wurde in einem besonderen Ansatz durch Titration festgestellt. Die *geringe* Absorptionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen erlaubte ohne weiteres die Überwachung und genaue Messungen mit einem Ansatz von 6 Schüttelbirnen.

3. Oxydation von Benzaldehyd mit Benzopersäure.

Die Umsetzung wurde in der Schüttelbirne (Fig. 15) durchgeführt. Die angewendeten Mengen an *Benzopersäure* und *Benzoesäure* entsprachen dem Verhältnis der beiden Verbindungen, das bei der *Autoxydation* des Benzaldehyds in dem betreffenden Lösungsmittel zur Zeit des maximalen Gehalts an Persäure bestand. Zu Beginn des Versuchs wurde die benötigte Menge Benzopersäure-Lösung in den Tropftrichter eingefüllt (etwa 5 ccm) und 5 Minuten lang ein lebhafter Stickstoffstrom durch das Gefäß geleitet, in das dann schnell 5 ccm Benzaldehyd eingefüllt wurden. Nachdem nochmals 5 Minuten lang Stickstoff hindurchgeleitet war, wurde der Hahn des Tropftrichters geöffnet und mit der restlichen Menge Lösungsmittel nachgespült, worauf der Hahn wieder geschlossen wurde. Während der

Reaktion wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch das Gefäß geleitet. Die Raumtemperatur war auch hier stets 25 ± 0,1°, das Zimmer war elektrisch beleuchtet.

Für jeden Versuch war ein Satz von 6 Gefäßen an das Verteilerrohr angeschlossen. Zur Titration der Benzopersäure und Benzoesäure nach dem unten beschriebenen Verfahren wurden die Gefäße nach bestimmten Zeiten abgenommen, wobei die zugehörigen Hähne am Verteilerrohr geschlossen wurden.

Der zur Anwendung gelangende Stickstoff war nicht ganz sauerstofffrei, was sich in einem mit der Zeit zunehmenden Gehalt an Gesamtsauerstoff bemerkbar machte. Doch war der Endbetrag nur gering und stand in Übereinstimmung mit der Sauerstoffaufnahme von Vergleichsansätzen, die ohne Zusatz von Benzopersäure denselben Bedingungen ausgesetzt wurden.

D. Titration der Benzopersäure und Benzoesäure.

Für die titrimetrische Ermittlung des bei der Autoxydation absorbierten Sauerstoffs wurden in Reihenversuchen gleichartige Ansätze unter gleichen Versuchsbedingungen geschüttelt, so daß die Absorptionsgeschwindigkeiten der einzelnen Ansätze angenähert konstant waren. Die Toleranz betrug in den meisten Fällen 5% der Absorptionsgeschwindigkeit, nur beim Konzentrationsverhältnis: 5 ccm Benzaldehyd zu 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff mußte ein Fehler von 10% in Kauf genommen werden, da sich der verhältnismäßig hohe Dampfdruck des Lösungsmittels mit gewissen Schwierigkeiten einstellte.

Die Titration selbst erfolgte nach dem Verfahren von Almquist und Branch[1]), die zur Ermittlung des Peroxydsauerstoffs das aus benzoesaurer Kaliumjodid-Lösung ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung in Gegenwart von Stärke als Indicator bestimmen und im Anschluß daran die Benzoesäure mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren. Benzopersäure setzt aus saurer KJ-Lösung nach folgender Gleichung Jod in Freiheit:

$$C_6H_5.CO_3H + 2J^- + 2H^+ = C_6H_5.COO^- + J_2 + H_2O + H^+;$$

d. h. pro Mol als Benzopersäure vorliegendem Sauerstoff werden zwei Atome Jod ausgeschieden. Demnach entspricht 1 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol oder 1,2231 ccm Sauerstoff bei 25° und 760 mm. Die Lösung wurde nun so eingestellt, daß 1 ccm davon 1 ccm Sauerstoff bei 25° und 760 mm entsprach, d. h. sie war 0,08174 normal.

Die bei der Autoxydation gebildete Benzoesäure liefert die zur Freimachung des Jods erforderlichen H-Ionen. Da nun zu Beginn der Autoxydation fast nur Benzopersäure gebildet wird, mußte in solchen Fällen eine bekannte Menge Benzoesäure zugesetzt werden. Man ließ dann Kaliumjodid in 10-proc. wäßriger Lösung aus einer Stechpipette in das Oxydationsgemisch einlaufen. Nach kurzem Umschütteln konnte die

[1]) Am. Soc. 54, 2293 (1932).

ausgeschiedene Menge Jod titriert werden, da die Umsetzung mit Benzopersäure auch im heterogenen Gemisch fast augenblicklich vor sich geht. Nur in Gegenwart von *Dibi* ist ein leichtes Nachbläuen zu beobachten, das wohl auf eine Reaktion der peroxydischen Dibi-Derivate mit Kaliumjodid zurückzuführen ist.

Bei der Titration der *Benzoesäure* ist zu beachten, daß die Hälfte des vorher als Persäure gefundenen Sauerstoffs zu dem titrierten Wert hinzugezählt wird, da nach obenstehender Gleichung ein H-Ion pro Mol peroxydischen Sauerstoffs durch die Titration nicht mehr erfaßt wird. Im übrigen entspricht 1 ccm 0,1 n-Natronlauge $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol Sauerstoff; die Lösung muß also denselben Faktor wie die Thiosulfatlösung haben, damit 1 ccm Lösung 1 ccm Sauerstoff bei 25° und 760 mm entspricht.

Die Titration der Benzopersäure und Benzoesäure bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Benzopersäure unter Ausschluß von Sauerstoff erfolgte in derselben Weise wie bei der Autoxydation des Benzaldehyds[1]).

E. Über die peroxydischen Begleitstoffe des Fluorenons, die bei der Aldehydautoxydation in Gegenwart von Dibi entstehen.

1. Aufarbeitung der autoxydierten Dibi-Benzaldehyd-Lösungen.

Eine Lösung von 5 g *Dibi* und 15 ccm Benzaldehyd in 50 ccm Benzol wird mit Sauerstoff so lange geschüttelt, bis die ursprünglich rote Farbe in Gelb umgeschlagen ist, wobei etwa 1 Liter Sauerstoff aufgenommen wird. Das Benzol wird i. V. abgedampft und der aus Benzaldehyd, Benzoesäure, Fluorenon und dessen peroxydischen Begleitstoffen bestehende Rückstand mit Petroläther digeriert. Nach Anwendung von etwa 200 ccm Lösungsmittel verbleibt eine klebrige braune Masse, die in wenig Toluol gelöst wird. Nach Zusatz von 200 ccm Petroläther scheidet sich eine amorphe gelbe Masse aus, die nochmals in der gleichen Weise umgefällt wird. Man gewinnt dabei etwa 2,0 g rohes Peroxyd, das ungefähr bei 100° u. Zers. schmilzt. Aus dem zum Digerieren und Umfällen benutzten Lösungsmittel lassen sich 3,1 g *Fluorenon* vom Schmelzp. 81° gewinnen.

Das *Peroxyd* hat nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan den Schmelzp. 104—106° (u. Zers.) und die

[1]) Die tabellarische Zusammenstellung der Meßwerte, die den im theoretischen Teil gebrachten Kurven zugrunde liegen, findet man in der Dissertation Pieper, a. a. O.

unter a) angegebene analytische Zusammensetzung. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzin (60—90°) läßt sich der Schmelzpunkt auf 109—111° (u. Zers.) steigern, die analytische Zusammensetzung bleibt etwa gleich (Analyse b).

a) 5,243 mg Subst. vom Schmelzp. 104—106°: 14,865 mg CO_2, 2,400 mg H_2O.

Gef. C 77,3, H 5,1. Summenformel daraus berechnet $C_{40}H_{32}O_7$.

b) 4,927 mg Subst. vom Schmelzp. 109—111°: 13,915 mg CO_2, 2,100 mg H_2O.

Gef. C 77,1, H 4,9. Summenformel daraus berechnet $C_{40}H_{30}O_{7-8}$.

Molekulargewicht:

0,6008 g Subst.: in 26,38 g Benzol, $\Delta = 0{,}372°$, $M = 314$,

0,3140 g Subst.: in 31,47 g Eisessig, $\Delta = 0{,}108°$, $M = 360$.

Unter dem Mikroskop erscheint das Peroxydgemisch als amorphe Masse, die zu kleinen Ringen zusammengelagert ist. Beim Erhitzen auf dem Spatel und beim Eintragen in konz. Schwefelsäure verpufft es.

2. Reduzierende Spaltung des Peroxydgemisches.

0,65 g des erhaltenen Peroxydgemisches werden in Äther gelöst und mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, um etwa noch vorhandene Spuren von Benzoesäure zu entfernen. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand in Methanol gelöst und mit 5 g Zinkstaub und 4 g Ätznatron versetzt. Nach 2-stündigem Kochen auf dem Wasserbad wird vom überschüssigen Zink abgesaugt, mit Äther und Wasser gewaschen und die Lösung mit Wasser verdünnt. Die alkalische Lösung extrahiert man dann mit Äther im Apparat von Kutscher-Steudel 2 Stunden lang. Der Extrakt liefert nach dem Verjagen des Äthers 0,41 g (63 Proc.) *Fluorenol* vom Schmelzp. 150° (Mischschmelzpunkt mit Vergleichspräparat 151°).

Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und weiter mit Äther ausgezogen. Hierbei gewinnt man 0,2 g *Benzoesäure* vom Schmelzp. 119° (Mischschmelzp. 120—121°).

Mit Natriumbisulfitlauge läßt sich das Peroxydgemisch in *Fluorenon* und *Benzoesäure* spalten.

Versuche zur Bestimmung des peroxydischen Sauerstoffs durch längeres Kochen mit mineralsaurer KJ-Lösung ergaben je nach Konzentration der Säure und der Kochdauer (unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Blindwertes) zwischen 4 und 6 Proc. schwankende Werte.

Über die beschleunigte Autoxydation von Äthern und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Dibiphenylen-äthylen*);

von *Georg Wittig* und *Gustav Pieper*.

Mit 2 Figuren im Text.

Wie in der vorstehenden Arbeit dargelegt wurde, ist die Hemmung und Beschleunigung der Aldehydautoxydation in Gegenwart von *Dibiphenylen-äthylen* (kurz als *Dibi* bezeichnet) darauf zurückzuführen, daß dieser Kohlenwasserstoff als Sauerstoff-Acceptor und gleichzeitig als Sauerstoff-Donator auftreten kann. Der Partner ist der Benzaldehyd, der ebenfalls diese Doppelrolle übernehmen kann, wobei es zur Bildung ein und desselben Aggregates:

Aldehyd...O=O...Dibi

kommt. Über dieses Moladdukt hinweg bildet sich unter hälftiger Teilung des „eingehenkelten" Sauerstoffs Benzoesäure und Fluorenon.

Benzaldehyd vermag auch mit sich selbst derartige Systeme:

Donator...O=O...Acceptor

zu bilden, wobei Benzoesäure entsteht; auch die Autoxydation des *asym. Diphenyl-äthylens* verläuft über entsprechende Gebilde. *Dibiphenylen-äthylen* dagegen ist allein dazu nicht imstande, da diese Verbindung in indifferenten Lösungsmitteln, wie Chlorbenzol, praktisch unbegrenzt haltbar ist. Erst wenn das Moladdukt von Sauerstoff an *Dibi* auf ein geeignetes Substrat stößt, tritt der Sauerstoff chemisch in Aktion, wobei der Acceptor oder auch Acceptor *und* Donator der Oxydation anheimfallen.

*) Vorgetragen am 14. Oktober 1940 im Colloquim des chemischen Institutes der Universität Leipzig.

In diesem Zusammenhange interessierte uns die Frage, in welchem Umfange neben Aldehyden auch andere autoxydable Verbindungen in Gegenwart von *Dibi* Sauerstoff zu empfangen oder zu geben vermögen. Der eine von uns hat bereits in Gemeinschaft mit Lange[1]) beobachtet, daß *Dibi* in weitgehend gereinigtem *Dioxan* von Sauerstoff quantitativ zu *Fluorenon* oxydiert wird, wobei gleichzeitig ein Teil des Lösungsmittels mitoxydiert wird, während Dioxan allein unter vergleichbaren Versuchsbedingungen praktisch keinen Sauerstoff aufnimmt. Die Versuche wurden in abgeänderter Form wiederholt und liefern das folgende Bild (Fig. 1):

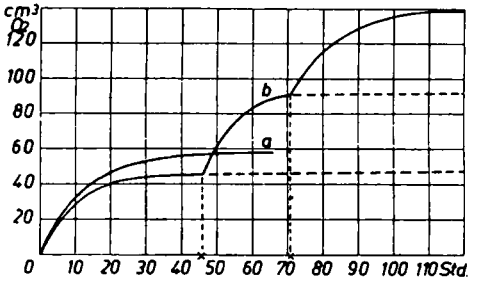


Fig. 1.

Schüttelt man eine Lösung von 0,2 g *Dibi* in 30 ccm Dioxan (Kurve b) unter Sauerstoff, dann wird der ungesättigte Kohlenwasserstoff im Laufe von etwa 30 Stunden zu Fluorenon oxydiert, wie der Übergang der roten Lösungsfarbe in Gelb ankündigt; nach der Zerstörung des *Dibi* kommt die Sauerstoffabsorption zum Stillstand. Setzt man nach 46-stündigem Schütteln wiederum 0,2 g *Dibi* zu der Lösung, dann setzt die Sauerstoffaufnahme erneut ein, bis der Kohlenwasserstoff oxydiert ist. Derselbe Prozeß mit den gleichen Erscheinungen wurde nach 71 Stunden wiederholt. Dabei nimmt das Lösungsmittel, das in Abwesenheit von *Dibi* auch nach mehrtägigem Schütteln keinen Sauerstoff verbraucht, mehr Sauerstoff auf, als der Fluorenonbildung entspricht. Während 0,2 g *Dibi* zur Oxydation zu dem Keton 15 ccm O_2 bei 25°

[1]) A. **536**, 266 (1938).

und 760 mm benötigen, wird von der Dioxanlösung jeweilig das 3-fache an Sauerstoff absorbiert. Wir entnehmen daraus, daß das Dioxan ein geeignetes Substrat ist, um im Zusammenwirken mit *Dibi* im Sinne der oben formulierten Moladdukte Oxydationsprozesse einzuleiten. Wie der Vorgang erfolgt, ob der Sauerstoff zwischen Acceptor und Donator hälftig geteilt wird, oder ob er vom Dibi auch molekular abgegeben werden kann, bleibe dahingestellt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß bei einer Verschiebung des Mengenverhältnisses: Dibi zu Dioxan zugunsten des Lösungsmittels mehr

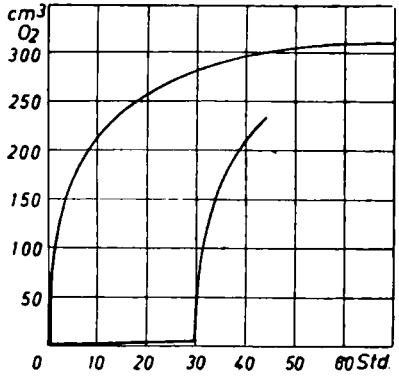


Fig. 2.

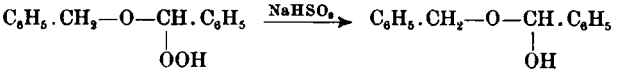
Sauerstoff in gleichen Zeiten aufgenommen wird, wie die Kurve a zeigt, die einer Lösung von 0,2 g *Dibi* in 50 ccm Dioxan entspricht.

Noch eindrucksvoller ist das Verhalten des *Dibenzyläthers.* Diese Verbindung nimmt allein nur langsam Sauerstoff auf; beim Schütteln von 30 ccm Dibenzyläther werden in 30 Stunden etwa 5 ccm Sauerstoff absorbiert. Fügt man nach dieser Zeit 0,2 g *Dibi* hinzu, dann setzt eine mit großer Geschwindigkeit erfolgende O_2-Aufnahme ein, die erst mit der Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu Fluorenon die ursprüngliche Geschwindigkeit *vor* Zugabe des *Dibi* annimmt. Wie aus den beiden Kurven der Fig. 2 zu entnehmen ist, gelangt man zu dem gleichen beschleunigenden Effekt, wenn man *Dibi*

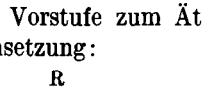
gleich zu Beginn der Sauerstoffeinwirkung dem Dibenzyläther hinzufügt.

Auch bei diesen Vorgängen wird ungleich mehr Sauerstoff aufgenommen als der Fluorenonbildung zukommt. Diese ist also mit der Oxydation des Äthers gekoppelt, wobei das als Überträger fungierende *Dibi* etwa das 20-fache der O_2-Menge weitergibt, die es selbst zur Oxydation benötigt.

Der Dibenzyläther ist ebenso wie andere Äther dazu befähigt, Sauerstoff peroxydisch zu binden[1]). Diese Peroxyde ließen sich bei der Autoxydation des Dioxans und Dibenzyläthers mit Kaliumjodid-Stärkelösung nachweisen. Wenn man nun Dibenzyläther in Gegenwart von *Dibi* bis zu dessen Oxydation zu Fluorenon mit Sauerstoff schüttelt und anschließend mit Natriumbisulfitlauge behandelt, dann erhält man merkliche Mengen an *Benzaldehyd*, der entsprechend dem folgenden Schema entstanden sein dürfte:



Milas nimmt als Vorstufe zum Ätherperoxyd ein Moladdukt der Zusammensetzung:



an, das als labiles Gebilde in die Valenzverbindung übergeht. Diese Vorverbindung, die ähnlich wie das Moladdukt von Sauerstoff an Benzaldehyd oktettmäßig formulierbar ist (vgl. vorstehende Arbeit S. 157, Anm. 1), tritt mit *Dibi* in Wechselwirkung: Dibenzyläther ... O=O ... Dibi ...,

wobei es dahingestellt bleibe, ob der Äther oder auch Dibi als Donatoren aufzutreten vermögen.

Da gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie *Cyclohexen* (Crigee und Mitarbeiter)[2]) oder *Tetralin* (Hock und

[1]) Vgl. Milas, Am. Soc. **53**, 221 (1931); Rieche u. Mitarbeiter, Z. Ang. **44**, 896 (1931); **49**, 101 (1936).

[2]) B. **72**, 1799 (1939).

Mitarbeiter)[1]) ebenfalls Sauerstoff peroxydisch zu binden vermögen, wurden auch diese in ihrem Verhalten bei der Autoxydation in Gegenwart von *Dibi* geprüft. Auch hier ergab sich das gleiche Bild wie bei den Äthern; unter Versuchsbedingungen, bei denen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe allein keine merkliche Sauerstoffaufnahme zeigen, wird Sauerstoff in Gegenwart von *Dibi* absorbiert, wobei der Überträger zu Fluorenon oxydiert wird.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Höchstgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme (in ccm pro Stunde) verschiedener Lösungsmittel in Gegenwart von *Dibi*:

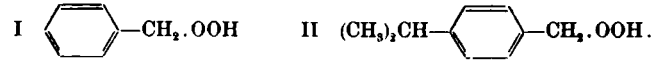
30 cm³ Lösungsmittel	+ 0,2 g Dibi	+ 1 cm³ Benzaldehyd	30 cm³ Lösungsmittel	+ 0,2 g Dibi	+ 1 cm³ Benzaldehyd
Kohlenwasserstoffe:			*Äther*:		
Benzol	0,0	20,0	Anisol	0,1	0,0
Toluol	0,1	0,1	Isoamyläther	2,0	0,2
Cyclohexen	2,2	0,0	Dioxan	4,2	0,0
Tetralin	6,5	0,0	Dibenzyläther	85	0,3*)
Halogen-K. W.:			*Carbonylverbindungen*:		
Tetrachlorkohlenstoff	0,0	1,0	Aceton	0,0	6,2
Chlorbenzol	0,0	6,3	Acetophenon	0,0	70,0
			Essigester	0,1	7,1
Alkohole:			Essigsäureanhydrid	0,0	14,0
Äthanol	0,0	0,0	Eisessig	0,0	13,2
Isopropanol	0,0	0,0			
Tertiäres Butanol	0,1	0,1			

*) 5 ccm Dibenzyläther + 1 ccm Benzaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Sämtliche hier angeführten Lösungsmittel nehmen ohne Zusatz von *Dibi* unter sonst gleichen Bedingungen keinen Sauerstoff auf; nur der Dibenzyläther macht eine Ausnahme mit der Absorptionsgeschwindigkeit von 0,25 ccm pro Stunde. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß nur diejenigen Lösungsmittel bei Zusatz von Dibi Sauerstoff absorbieren, die Sauerstoff peroxydisch binden können. Das sind aber gleichzeitig die Solventien, in deren Lösung *Dibi* zu Fluorenon oxy-

[1]) B. **66**, 61 (1933); **71**, 1430 (1938).

dierbar ist. Besonders eindrucksvoll zeigt sich dieser Zusammenhang bei dem Homologenpaar *Benzol* und *Toluol*. Während eine Lösung von 0,2 g *Dibi* in 30 ccm Benzol beim Schütteln mit Sauerstoff unverändert bleibt, nimmt eine Lösung von 0,2 g *Dibi* in 30 ccm Toluol im Laufe von 50 Stunden 5,0 ccm Sauerstoff auf, wobei der Überträger zum Teil mitoxydiert wird. Wir nehmen an, daß sich hierbei das Peroxyd I bildet, so wie das von Helberger und Mitarbeiter[1]) für das Reaktionsprodukt von *Cymol* mit Sauerstoff nachgewiesen wurde (II):



Bemerkenswert ist auch das Verhalten der *Alkohole* gegenüber Sauerstoff in Gegenwart von *Dibi*. Während dieser Kohlenwasserstoff in *ätherischer* Lösung zu Fluorenon oxydiert wird, sind *alkoholische* Lösungen beständig[2]). Eine Ausnahme bildet der tertiäre Butylalkohol, bei dem aber noch nicht festgestellt wurde, ob vielleicht darin enthaltenes *asym. Dimethyl-äthylen* den Anlaß zur Autoxydation gibt. Das gegensätzliche Verhalten der Äther und Alkohole beweist, daß nicht — wie früher von uns angenommen — die Polarität des Lösungsmittels entscheidet, ob Dibi oxydabel ist oder nicht, sondern das Vermögen der Solventien, Sauerstoff peroxydisch zu binden.

Bedeutungsvoll ist nun das Verhalten dieser moladduktbildenden Verbindungen gegenüber sich oxydierendem *Benzaldehyd*. In der zweiten Spalte der obenstehenden Tabelle sind die Höchstgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme für jeweilig 30 ccm Lösungsmittel unter Zusatz von 1 ccm Benzaldehyd (in Abwesenheit von *Dibi*) aufgeführt. Wie das Homologenpaar Benzol und Toluol besonders eindrucksvoll zeigt, hemmt dasjenige Lösungsmittel die Autoxydation des Benzaldehyds, in dem *Dibi* zu Fluorenon oxydiert wird, während umgekehrt die Solventien, in denen sich *Dibi* nicht verändert,

[1]) B. 72, 1643 (1939).

[2]) Die Beobachtung von Hantzsch u. Glover, B. 39, 4156 (1906), derzufolge sich *Dibi* in Äthanol zu Fluorenon oxydiert, konnten wir nicht bestätigen.

auch gegenüber sich oxydierendem Benzaldehyd wirkungslos bleiben. Wir kommen daher zu dem Schluß, daß *die Hemmung der Aldehydautoxydation und die Oxydierbarkeit des Dibi in gewissen Lösungsmitteln auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen sind, nämlich auf das Vermögen der Verbindungen, Sauerstoff molekular zu einem labilen Addukt zu binden. Der Sauerstoff ist in diesem Zustand aktiviert und vermag nun in Wechselwirkung mit dem Substratmolekül Oxydationen auszulösen.*

Eine Sonderstellung nehmen die Alkohole ein, deren abweichendes Verhalten den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden wird.

Beschreibung der Versuche.

Die Messungen der Sauerstoffabsorption

wurden nach den in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Methoden bei 25° und 760 mm Druck durchgeführt. Der in der Vorperiode aufgenommene Sauerstoff konnte bei der Bestimmung der O_2-Werte für die Autoxydation des *Dibi* in Äthern und ungesättigten Kohlenwasserstoffen vernachlässigt werden, da die Beträge zu gering sind.

Reinigung der verwendeten Lösungsmittel

Sämtliche hier verzeichneten Solventien wurden einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen und gingen bei der abschließenden Destillation innerhalb eines Grades über.

Benzol „krystallisierbar, zur Analyse" von Merck.

Toluol „zur Analyse" von Merck.

Cyclohexen von Heyl & Co. wurde durch Ausschütteln mit Ferrosulfatlösung von Peroxyden befreit, über Natrium getrocknet und i. V. destilliert.

Tetralin wurde in gleicher Weise behandelt.

Tetrachlorkohlenstoff „puris., schwefelfrei" von Merck.

Chlorbenzol „puriss." von Merck.

Äthanol wurde 3 Tage unter Rückfluß mit Ätzkalk gekocht und destilliert.

Isopropanol „rein" von Schering-Kahlbaum.

Tert. Butanol „reinst für wissenschaftliche Zwecke" von Schering-Kahlbaum.

Anisol wurde über Natrium destilliert.

Isoamyläther „technisch" wurde fraktioniert destilliert, mit Chlorcalcium behandelt und nochmals über Natrium destilliert.

Dioxan „Exluan 06" von Haardt & Co. wurde über Natrium destilliert und über Natrium aufbewahrt; es ist peroxydfrei.

Dibenzyläther wurde nach Senderens [C. r. 188, 1073 (1929)] dargestellt, über Chlorcalcium getrocknet und i. V. destilliert; es ist peroxydfrei.

Aceton wurde dreimal über Kaliumpermanganat destilliert, bis die Farbe bestehen blieb, dann je eine Nacht über Chlorcalcium und Natriumcarbonat getrocknet, abdestilliert und schließlich über einer Widmerkolonne rektifiziert.

Acetophenon wurde durch Umkrystallisation gereinigt und destilliert.

Essigsäure-äthylester wurde mit Wasser und Sodalösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Essigsäureanhydrid und *Eisessig* wurden destilliert.

Zur Autoxydation des Dibi in Dibenzyläther.

0,2 g *Dibi* in 30 ccm *Dibenzyläther* nahmen in 75 Stunden 320 ccm Sauerstoff bei 25° und 760 mm auf. Das *Dibi* ist dann zum größten Teil in *Fluorenon* verwandelt, wie die rötlich-gelbe Farbe der Lösung zu erkennen gibt. Diese wird mit Äther verdünnt und mit Natriumbisulfit-Lauge durchgeschüttelt. Hierbei beobachtet man eine Erwärmung, die auf die Reduktion der Peroxyde zurückzuführen ist. Nach 2 Tagen wurde die ätherische Schicht abgehoben und die Bisulfitlösung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Ausäthern und Verjagen des Äthers versetzte man den Rückstand mit Phenylhydrazin, wobei das *Phenylhydrazon des Benzaldehyds* entstand, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 156° schmilzt (Mischprobe 156°). Ausbeute 1,9 g. Die Ätherlösung lieferte bei der Extraktion mit Natronlauge 0,1 g *Benzoesäure* vom Schmelzp. 120°.

[Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingelaufen am 23. November 1940.)

Studien in der Thiophenreihe. LVII[1].

Über α-Polythienyle;

von *Wilhelm Steinkopf*, *Reinhard Leitsmann* und *Karl Heinz Hofmann*.

Das von Steinkopf, v. Petersdorff und Gording[2]) beschriebene α-Quaterthienyl[3]) ist ebenso wie seine Bromderivate[4]) im Gegensatz zum farblosen Quaterphenyl und allen anderen farblosen Polyphenylen gelb gefärbt. Daraus ist, wie auch aus anderen Farberscheinungen bei Thiophenderivaten, geschlossen worden, daß die im Thiophen vorkommenden Doppelbindungen im Gegensatz zu jenen im Benzol als echte konjugierte und damit bathochrom wirkende auftreten. Diese Annahme diente zugleich als Stütze der seinerzeit von Steinkopf vorgeschlagenen Formel des Thiophens[5]).

Im Zusammenhang damit war die Gewinnung anderer Polythienyle der allgemeinen Formel I sowie von diphenylierten Polythienylen der Form II von Interesse, bei denen, je nachdem ob mehr oder weniger Doppelbindungen vorhanden waren, die Farbe vertieft oder abgeschwächt werden mußte. Dabei lag der Vergleich einerseits mit p-Polyphenylen der Formel III, andererseits mit Diphenylpolyenen der Form IV sehr nahe.

---

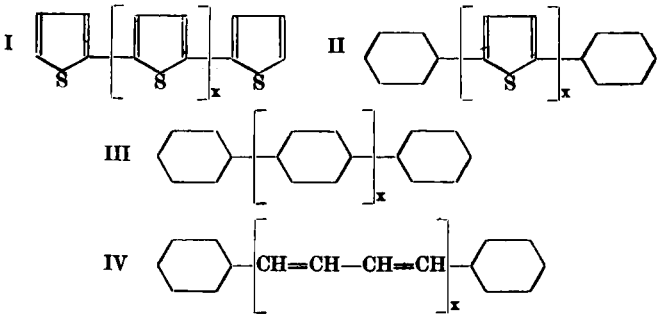
[1]) 56. Mitteilung: A. Pth. 278, 360 (1940); 53.—55. Mitteilung: A. 545, 33 (1940).

[2]) A. 527, 272 (1937).

[3]) Bisher als α, α, α-Quaterthienyl bezeichnet. Da dies aber bei den höheren Polythienylen zu umständlich ist, bezeichnen wir alle nur in α-Stellung verknüpfte Verbindungen als α-Polythienyle.

[4]) Steinkopf u. Köhler, A. 522, 17 (1936).

[5]) A. 430, 78 (1923).



Vom Typus III sind Ter-, Quater-, Quinqui- und Sexiphenyl sicher, Septiphenyl wahrscheinlich bekannt[1]; Verbindungen vom Typus IV sind in den niederen Reihen schon früher[2], in den höheren durch die Arbeiten von Kuhn und Winterstein bzw. Kuhn und Wallenfels[3] bekannt geworden.

Die Darstellung der Polythienyle geschah ausschließlich durch Umsatz von Jodverbindungen mit Kupferbronze, während sich bei den höheren Polyphenylen Silber besser bewährt hat.

Da sich Monojod-2,2'-dithienyl, das im Umsatz mit Jodthiophen Terthienyl hätte geben sollen, bisher nicht hat darstellen lassen[4], sind wir zunächst vom 5-Methyl-2,2'-dithienyl ausgegangen, das wir durch Umsatz eines Gemisches von 2-Jodthiophen und 5-Jod-2-thiotolen mit Kupfer erhielten. Von mitentstehendem Dithienyl und 5,5'-Dimethyl-dithienyl ließ sich die Monomethylverbindung durch Mercurieren trennen. Denn Dithienyl bildet dabei das unlösliche Di-[chlormercuri]-dithienyl[4], Dimethyl-dithienyl reagiert gar nicht, und die aus Methyl-dithienyl sich bildende Chlormercuriverbindung ist löslich und läßt sich daher isolieren. Sie gibt bei der Destillation mit Salzsäure *5-Methyl-2,2'-dithienyl*, das erste bekannte unsymmetrische Dithienylhomologe.

---

[1]) Pummerer u. Bittner, B. **57**, 84 (1924); Gerngroß u. Dunkel, B. **57**, 739 (1924); Pummerer u. Seligsberger, B. **64**, 2477 (1931); Busch u. Mathauser, J. pr. [2] **146**, 27 (1936).

[2]) Knell, Diss. München 1902; Smedley, Soc. **93**, 372 (1908); Fittig u. Batt, A. **331**, 160 (1904).

[3]) Helv. **11**, 87 (1928); Z. Ang. **50**, 703 (1937).

[4]) Steinkopf u. Köhler, a. a. O.

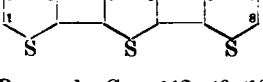
Chlormercuri-methyl-dithienyl gibt mit Jod *5-Jod-5'-methyl-2,2'-dithienyl*, während durch direkte Bromierung des Methyl-dithienyls in Schwefelkohlenstoff *5-Methyl-3,4,3',4',5'-pentabrom-2,2'-dithienyl* entsteht, das mit Brom noch 1 Wasserstoffatom in der Methylgruppe substituiert unter Bildung von *5-Brommethyl-3,4,3',4',5'-pentabrom-2,2'-dithienyl*. Chlorierung in Eisessig gibt das Pentachlorderivat.

Jod-methyl-dithienyl liefert über seine Grignardverbindung mit Kohlendioxyd *5-Methyl-2,2'-dithienyl-5'-carbonsäure*, die erste bekannte Carbonsäure eines Dithienyls. Andererseits gibt es mit 2-Jodthiophen und Kupfer *1-Methyl-α-terthienyl*[1]) als erstes Terthienylderivat. Mit 5-Jod-2-thiotolen entsteht analog *1,8-Dimethyl-α-terthienyl*.

Schon früher war beobachtet worden, daß bei der Darstellung von 2,2'-Dithienyl aus 2-Jodthiophen und Kupfer erhebliche Mengen dunkler, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Produkte entstehen. Da wir aus der Sublimationstemperatur des Methylterthienyls auf die des α-Terthienyls selbst schließen konnten, und da wir die des α-Quaterthienyls kannten, haben wir diese Rückstände der fraktionierten Sublimation im Hochvacuum unterworfen und dabei neben nicht unerheblichen Mengen *Ter-*[2]) und *Quaterthienyls* auch *α-Quinqui-* und *α-Sexithienyl*, allerdings nur in sehr kleinen Mengen, isolieren können.

Ihre Bildung kann auf verschiedenen Wegen erfolgt sein. Zunächst entstandenes 2,2'-Dithienyl könnte mit 1 Mol (Bildung von Terthienyl) oder mit 2 Mol 2-Jodthiophen (Bildung von Quaterthienyl) unter Abspaltung von Jodwasserstoff reagiert haben, wobei die Kupferbronze selbst oder sehr geringe Mengen vorhandenen Kupferoxyds katalytisch

[1]) Bei allen Polythienylen zählen wir analog wie beim Quaterthienyl, Steinkopf u. Köhler, a. a. O. beim Terthienyl also



[2]) Es ist früher, Renard, C. r. **112**, 49 (1891), beim Leiten von Benzol- und Schwefeldampf durch ein glühendes Eisenrohr ein als Trithienyl (Dithienylthiophen) aufgefaßter Körper vom Schmelzp. 147° erhalten worden. α-Terthienyl, das bei 94—95° schmilzt, kann nicht vorliegen. Möglicherweise handelt es sich um ein Isomeres mit teilweiser oder völliger Verknüpfung der Thiophenkerne in β-Stellung.

diese Abspaltung bewirkt haben könnten. Weniger wahrscheinlich ist wohl die Annahme, daß das Dithienyl durch Aboxydation eines α-H-Atoms in 1 Radikal überginge, deren 2 durch Zusammentritt Quaterthienyl bilden müßten. So erklärt sich vor allem nicht die Bildung von Terthienyl. Die größte Wahrscheinlichkeit dürfte der Annahme zukommen, daß entstehendes Kupfer-2-jodid in Kupfer-1-jodid und Jod zerfällt; letzteres substituiert α-Wasserstoffatome z. B. unter Bildung von Jod-dithienyl, das mit Jodthiophen Terthienyl und mit sich selbst Quaterthienyl bildet. Durch Wiederholung des Vorgangs entstehen die höheren Polythienyle.

2,2′-Dithienyl polymersiert sich je nach seiner Darstellungsart mehr oder weniger leicht zu einer grünen, glasartigen Masse. Wir haben untersucht, ob sich auch dabei Polythienyle bilden; dies ist aber nicht der Fall.

Die Darstellung des α-Terthienyls war schon früher — ohne Erfolg — aus 2,5-Dijodthiophen und 2-Jodthiophen mit Kupfer versucht worden; an seiner Stelle war Quaterthienyl erhalten worden[1]). Es zeigte sich bei Wiederholung der Versuche, daß unter den angewandten Mengenverhältnissen tatsächlich die Bildung von Quaterthienyl begünstigt ist, (dessen Ausbeute sich übrigens verbessern läßt, wenn man statt wie früher mit Äther mit Schwefelkohlenstoff auszieht), daß aber daneben doch beachtliche Mengen Terthienyls entstehen; bei Überschuß an Jodthiophen wird die Ausbeute an letzterem noch erhöht. Außerdem ließ sich auch hier Quinqui-, Sexi- und sogar *α-Septi-thienyl* isolieren, letzteres allerdings nur in sehr kleiner Menge.

Eigenartigerweise entstehen auch beim Umsatz von 2,5-Dijodthiophen allein mit Kupfer Di-, Ter- und Quaterthienyl, und 5,5′-Dijod-2,2′-dithienyl gibt unter den gleichen Verhältnissen Quater- und Sexi-thienyl. Daneben erhält man kleine Mengen des durch Dejodierung entstandenen Grundkörpers, z. B. Dithienyls. Das entspricht der früher beobachteten Bildung von Polyphenylen aus Dijodarylen[2]).

Wie diese Reaktion verläuft, steht nicht fest; auf jeden Fall muß ein Ersatz des Jods durch Wasserstoff stattfinden, der vielleicht den nebenbei entstehenden, unter Umständen sogar kohligen Produkten entstammt.

---

[1]) Steinkopf, v. Petersdorff u. Gording, a. a. O.

[2]) Pummerer u. Seligsberger, a. a. O.

Die Isolierung der verschiedenen Polythienyle aus den gebildeten Gemischen durch Krystallisation allein ist nicht möglich. Zu guten Erfolgen führte das kombinierte Verfahren der primären fraktionierten Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln und das darauf folgende fraktionierte Sublimieren im Hochvakuum.

α-Terthienyl gibt bei Bromierung in Schwefelkohlenstoff *1,8-Dibrom-α-terthienyl*, das mit elementarem Brom in *Octobrom-α-terthienyl* übergeht. Sublimat bildet wie mit Thiophen ein Gemisch von *1-Chlormercuri-* und *1,8-Di-[chlormercuri]-α-terthienyl*, im Gegensatz zum 2,2'-Dithienyl, das nur eine Di-[chlormercuri]-Verbindung liefert[1]). Aus der Di-Verbindung wurde *1,8-Dijod-α-terthienyl* erhalten.

Chlorsulfonsäure gab in der Kälte nach dem Alkalischmachen einen schwerlöslichen, aussalzbaren, nicht weiter untersuchten Farbstoff, offenbar eine Sulfonsäure des Terthienyls, der Baumwolle substantiv und Wolle aus schwach saurer Lösung gelb anfärbte.

α-Quaterthienyl gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff dasselbe *1,10-Dibrom-α-quaterthienyl*, das Steinkopf, v. Petersdorff und Gording[2]) aus 5,5'-Dibrom-2,2'-dithienyl und Schwefelsäuremonohydrat erhalten haben. Mercurieren läßt sich Quaterthienyl wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht.

Zum *1,10-Dimethyl-α-quaterthienyl* kann man vom 5-Jod-5'-methyl-2,2'-dithienyl durch direkte Kondensation mit Kupfer oder durch Behandlung seiner Grignardverbindung mit wasserfreiem Kupferchlorid kommen.

Alle Polythienyle sind in ihrer procentualen Zusammensetzung praktisch gleich. Die Analyse allein beweist also nicht die Formel. Beim Quinqui-thienyl ließ sich diese noch durch Molekulargewichtsbestimmung beweisen, beim Sexi- und Septi-thienyl infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht mehr. Hier ist die Darstellung und die Lage der Schmelzpunkte beweisend.

Wir haben ferner phenylierte α-Polythienyle vom Typus II dargestellt. Bis zu einem gewissen Grade kann man hierzu

[1]) Steinkopf u. Köhler, a. a. O.
[2]) a. a. O.

schon das längst bekannte[1]) 2,5-Diphenyl-thiophen rechnen, ferner ist das 5,5′-Diphenyl-2,2′-dithienyl bekannt[2]). Isolog mit dem ersteren ist das neu erhaltene *5-Phenyl-2,2′-dithienyl*, $C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot C_4H_3S$, das aus 2-Jodthiophen und 2-Phenyl-5-jodthiophen entsteht. Der Umsatz des Phenyl-jodthiophens mit 2,5-Dijodthiophen gibt je nach dem Mischungsverhältnis zur Hauptsache *1,8-Diphenyl-α-terthienyl*, II; x = 3, oder *1,10-Diphenyl-α-quaterthienyl*, II; x = 4, wobei als Zwischenprodukt die Bildung von Dijod-dithienyl angenommen werden muß.

W. König[3]) hat den Begriff der vinylenhomologen Reihen für Körper vom Typus IV geprägt. Dann könnte man in unserm Falle von *thienylen-homologen Reihen* sprechen. Und wie mit der steigenden Länge der Vinylengruppen bei jenen die Farbe vertieft wird, so müßte das auch bei diesen der Fall sein, wenn, wie mehrfach gezeigt, die Thiophendoppelbindungen analoge bathochrome Eigenschaften wie normale konjugierte Doppelbindungen besitzen.

In den folgenden Tabellen werden die Polythienyle mit den Polyphenylen und den diphenylierten Polyenen verglichen.

Schmelzpunkte in Grad.

Dithienyl	33	Diphenyl	70
Terthienyl	95	Terphenyl	210
Quaterthienyl	210	Quaterphenyl	320
Quinquithienyl	253	Quinquiphenyl	395
Sexithienyl	304	Sexiphenyl	475
Septithienyl	326—328	Septiphenyl	545
2,5-Diphenylthiophen	153	Diphenylbutadien	152,5
Diphenyldithienyl	237	Diphenyloctateraen	232
Diphenylterthienyl	273	Diphenyldodekahexaen	267
Diphenylquaterthienyl	317	Diphenylhexadekaoctaen	285

Der erheblich höhere Schmelzpunkt der Polyphenyle zeigt deren relativ gesättigten Charakter gegenüber den Polythienylen. Von Interesse ist, daß die Diphenylpolyene in den 3 ersten Gliedern fast dieselben Schmelzpunkte besitzen wie die Diphenylpolythienyle mit gleicher Anzahl der Doppelbindungen.

[1]) Baumann u. Fromm, B. 28, 891 (1895).
[2]) a. a. O.
[3]) J. pr. [2] **112**, 1 (1926).

	Farbe	Fluorescenz
Dithienyl	farblos	schwach blau
Terthienyl	grünstichig-gelb	blaustichig-grün
Quaterthienyl	chromgelb	citronengelb
Quinquithienyl	orange	orange
Sexithienyl	hellrot	hellrot
Septithienyl	weinrot	carmin
Phenyldithienyl	schwach grünlich-gelb	—
2,5-Diphenylthiophen	farblos	kornblumenblau
Diphenyldithienyl	citronengelb	grüngelb
Diphenylterthienyl	gelborange	chromgelb
Diphenylquaterthienyl	rotorange	rotorange
Diphenylbutadien	gelbstichig	blauviolott
Diphenyloctatetraen	grünstichig chromgelb	grün
Diphenyldodekahexaen	braunorange	—
Diphenylhexadekaoctaen	blaustichig kupferrot	—

Die Polyphenyle sind alle farblos und zeigen keine Fluorescenz.

Kuhn und Winterstein[1]) haben empirisch gefunden, daß eine Verbindung, um farbig zu erscheinen, mindestens 5 bis 6 aliphatische Doppelbindungen besitzen muß, wenn sonst keine chromophoren Gruppen vorhanden sind. Die Angliederung eines Phenylrestes oder einer Carboxylgruppe hat etwa die Wirkung von $1^1/_2$ konjugierten Doppelbindungen, aber nur, wenn diese Gruppen an ein System konjugierter Doppelbindungen angeschlossen sind; für sich allein wirken sie nicht als Chromophor. In Übereinstimmung hiermit ist unter den Polythienylen erst das Terthienyl mit 6 Doppelbindungen schwach gefärbt; die Farbe nimmt mit steigender Anzahl der Doppelbindungen zu. Unter den phenylierten Polythienylen ist das 2,5-Diphenylthiophen farblos, während Phenyl-dithienyl mit $4 + 1^1/_2 = 5^1/_2$ Doppelbindungen schwach gefärbt ist. Schließlich zeigt der Vergleich der Diphenylpolythienyle mit den Diphenylpolyenen, daß die bathochrome Wirkung der aliphatischen Doppelbindung etwas stärker ist als die der Thiophendoppelbindung; so ist Diphenylbutadien im Gegensatz zum farblosen Diphenylthiophen schon schwach gefärbt.

[1]) Helv. **12**, 899 (1929).

In Übereinstimmung mit den Angaben von Kuhn und Winterstein ist übrigens die 5-Methyl-2,2′-dithienyl-5′-carbonsäure ebenfalls gefärbt, und zwar grünlich-gelb. Zu den Gruppen, die in Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen bathochrom — und zwar besonders stark — wirken, muß auch die Nitrogruppe gerechnet werden, denn 4-Nitro-2,2′-dithienyl ist intensiv gelb gefärbt[1]).

Übrigens wird auch durch Einführung von Brom in die α-Stellungen von Polythienylen die Farbe etwas vertieft; bei Substitution aller Wasserstoffatome tritt dagegen ein hypsochromer Effekt ein.

Schließlich zeigen alle Polythienyle mit konz. Schwefelsäure bzw. Trichloressigsäure typische Halochromieerscheinungen; insofern ähneln sie wiederum den Diphenylpolyenen, während die Polyphenyle keine Farberscheinungen geben.

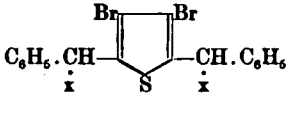
	H_2SO_4	CCl_3COOH
Dithienyl	gelbbraun	schwach grün, spät. blau
Terthienyl	rotviolett, spät. orange	rotviolett
Quaterthienyl	blauviolett m, rotgelber Fluorescenz	smaragdgrün
Quinquithienyl . . .	kornblumenblau	grün
Sexithienyl	„ „	—
Septithienyl	„ „	—
Diphenylthiophen . .	gelb	blaugrün
Diphenyldithienyl . .	blauviolett	blauviolett
Diphenylterthienyl . .	blaugrün	smaragdgrün
Diphenylquaterthienyl	grün	grünblau

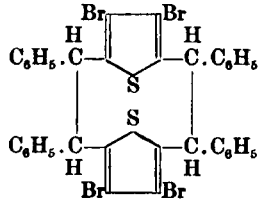
Von Hans-Fritz Schmitt begonnene und von Robert Schaller fortgeführte Versuche, über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Tetrajodthiophen haben gezeigt, daß auch dabei Bildung eines Quaterthienyls eintritt unter teilweisem Ersatz des Jods durch Chlor; es resultiert dabei *Tetrachlor-hexajod-α-quaterthienyl*. Die Stellung der Chlore ist nicht bekannt; 2 davon dürften in 1,10-Stellung sitzen. Die Reaktion verläuft aber nicht immer eindeutig; unter anscheinend gleichen Bedingungen erhält man zuweilen Gemische, in denen sich mehr oder weniger Chlor befindet. Intensive Chlorierung des reinen Körpers oder der Gemische führt zum *Dekachlor-α-quaterthienyl*.

Setzt man Hexabrom-2,2′-dithienyl mit Chlorsulfonsäure um, so resultiert das schon bekannte *Dekabrom-α-quaterthienyl*[1]).

[1]) Steinkopf u. Köhler, a. a. O.

Anschließend seien noch Versuche erwähnt, die die Darstellung eines dem Tetraphenyl-p-xylylen ähnlichen chinoiden Thiophenderivates zum Ziele hatten. Aus 3,4-Dibromthiophen-2,5-dialdehyd und Phenylmagnesiumbromid ließ sich *3,4-Dibrom-2,5-di-[phenyl-oxymethyl]-thiophen* (V; x = OH) erhalten, das mit Bromwasserstoff in *3,4-Dibrom-2,5-di-[phenyl-brommethyl]-thiophen* (V; x = Br) überging. Daraus sollte durch Bromabspaltung mit Kupfer die gewünschte chinoide Verbindung entstehen. Der resultierende halogenfreie Körper war aber farblos, amorph, mit auffallend hohem Schmelzpunkt; seine Lösung in Campher gab keine Schmelzpunktsdepression, war also kolloid. Der Körper verhält sich daher durchaus wie die früher dargestellten makrocyclischen Verbindungen[1]), so daß wir ihm die Formel eines *cycl.-Bis-[3,4-Dibrom-diphenyl-thioxals]* VI geben, indem hier bei der Bromabspaltung die Polymerisation offenbar schneller als die Umlagerung zum Chinon erfolgt ist.

V 

VI 

Herrn Kollegen M. Boëtius danken wir wieder sehr herzlich für die Ausführung der vielen Mikroanalysen in diesen Mitteilungen.

Versuche[2]).

2-Jodthiophen und Kupfer.

10 g 2-Jodthiophen und 6 g mit Petroläther gewaschene und bei 100° getrocknete Kupferbronze (Naturkupfer „C") werden im Ölbad erhitzt. Bei etwa 190° (Bad) beginnt Reaktion. Ist die Temperatur der Reaktionsmasse auf die des Bades gestiegen, so wird das Bad entfernt, bis die Innentemperatur

[1]) Steinkopf, Leitsmann, Müller u. Wilhelm, A. **541**, 260 (1939).

[2]) Die α-Polythienyle sind von R. Leitsmann, ihre phenylierten Derivate von K. H. Hofmann bearbeitet worden.

nicht mehr steigt. Dann wird noch 15 Minuten auf 200—210° erhitzt. Der nach dem Abkühlen gepulverte Kuchen wird 5 mal mit je 20 ccm Schwefelkohlenstoff verrieben, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem braunen, schmierigen Rückstand von 5 Ansätzen wird mit Wasserdampf Jodthiophen und Dithienyl entfernt. Das nicht Flüchtige wird in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, von darin Unlöslichem wird abfiltriert, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Bei 100—140° geht *α-Terthienyl* (I; x = 1) in schönen Blättchen über, die entweder nochmals sublimiert oder 2 mal aus Benzin (Siedep. 80—90°) krystallisiert werden. Grünstichig gelbe Krystalle vom Schmelzp. 94—95°. Ausbeute bis zu 1 g.

19,14 mg Subst.: 40,43 mg CO_2, 5,96 mg H_2O.

$C_{12}H_8S_3$ Ber. C 58,06 H 3,21 Gef. C 57,61 H 3,48.

Löslich in Äther, Alkohol, Benzin und Benzol. Die feste Substanz zeigt unter der Analysenquarzlampe blaustichig grüne Luminiscenz; ihre Lösungen fluorescieren blau. Konz. Schwefelsäure löst rotviolett.

Bromierung: 0,15 g Terthienyl in 20 ccm Schwefelkohlenstoff werden tropfenweise mit 0,2 g Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand 2-mal aus Benzin (Siedep. 80—90°) umkrystallisiert. Das *1,8-Dibrom-α-terthienyl* bildet chromgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 155—156°. Die zuerst rein blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird später rotviolett.

22,66 mg Subst.: 29,68 mg CO_2, 3,37 mg H_2O.

$C_{12}H_6Br_2S_3$ Ber. C 35,47 H 1,49 Gef. C 35,74 H 1,66.

Durch Übergießen des Dibrom-terthienyls mit Brom und späteres Verjagen des Überschusses bleibt *Octobrom-α-terthienyl*, das aus Benzol mit Tierkohle krystallisiert und dann im Hochvakuum bei 220° sublimiert wird. Schwach grünlichgelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 268 bis 269°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

22,73 mg Subst.: 13,88 mg CO_2, 0,15 mg H_2O.

$C_{12}Br_8S_3$ Ber. C 16,38 H 0,00 Gef. C 16,66 H 0,07.

Mercurierung: 2 g Terthienyl in 250 ccm Alkohol läßt man mit einer alkoholischen Lösung von 6 g Sublimat und 40 g wäßriger, 33-proc. Natriumacetatlösung 2—3 Tage stehen, filtriert den feinkrystallinen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und Alkohol, kocht

mehrmals mit je 20 ccm Chlorbenzol aus und krystallisiert das sich ausscheidende mikrokrystalline Pulver nochmals aus Chlorbenzol um. Schmelzp. des *1-Chlormercuri-α-terthienyls* 296—298° unter Dunkelfärbung.

5,555 mg Subst.: 2,310 mg Hg.

$C_{12}H_7ClS_3Hg$ Ber. Hg 41,51 Gef. Hg 41,58.

Das in Chlorbenzol unlösliche *1,8-Di-[chlormercuri]-α-terthienyl* ist völlig unlöslich auch in anderen Mitteln. Es wird bei 150° getrocknet. Kein Schmelzen bei 320°.

5,951 mg Subst.: 3,244 mg Hg.

$C_{12}H_6Cl_2S_3Hg_2$ Ber. Hg 55,86 Gef. Hg 54,51.

Wird zu einer Suspension der Chlormercuriverbindung in wäßriger Jodkaliumlösung feingepulvertes Jod unter Schütteln so lange zugesetzt, als Entfärbung eintritt, dann abgesaugt, der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und darin Lösliches aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man *1-Jod-α-terthienyl* in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 146—148°.

20,33 mg Subst.: 28,20 mg CO_2, 3,36 mg H_2O.

$C_{12}H_7JS_3$ Ber. C 38,50 H 1,89 Gef. C 37,85 H 1,85.

Aus der Di-[chlormercuri]-Verbindung entsteht bei analoger Behandlung *1,8-Dijod-α-terthienyl*, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (Siedep. 80—90°) in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 198—200° anfällt.

22,47 mg Subst.: 23,92 mg CO_2, 2,83 mg H_2O.

$C_{12}H_6J_2S_3$ Ber. C 28,82 H 1,21 Gef. C 29,05 H 1,41.

Bei weiterer Sublimation der Rückstände der Terthienylgewinnung geht bei 170—180° *α-Quaterthienyl* über, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Siedep. 80—90°) bei 207—208° schmilzt (Schmelzp. des reinsten Quaterthienyls 210—211°) und die bekannte Halochromie und Fluorescenz in konz. Schwefelsäure zeigt.

Der in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche Teil des ursprünglichen Reaktionsproduktes wird nochmals mit Benzoesäureester oder Chlorbenzol ausgekocht. Aus der stark grün fluorescierenden Lösung scheidet sich beim Erkalten ein brauner, flockiger Niederschlag ab, dessen Menge durch Zusatz von Äther vermehrt wird. Dieser wird mit dem Sublimationsrückstand vom Quaterthienyl vereinigt und weiter sublimiert. Bei 220—230° geht *α-Quinquithienyl* (I; x = 3) als orangefarbenes Sublimat über, das nach der Resublimation bei 252—253° schmilzt. Ausbeute etwa 30 mg.

4,086 mg Subst.: 8,765 mg CO_2, 1,065 mg H_2O. — Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,217 mg Subst.: in 3,006 mg Campher. $\Delta = 6{,}1°, 6{,}3°, 6{,}45°$.

$C_{20}H_{12}S_5$ Ber. C 58,22 H 2,93 M 413
Gef. „ 58,50 „ 2,93 „ 473, 458, 448.

Der Sublimationsrückstand gibt bei weiterem Sublimieren bei 260—270° *α-Sexithienyl* (I; x = 4) als leuchtend rotes Sublimat etwa von der Farbe des roten Quecksilberjodids, das nach Resublimation bei 304° schmilzt. Ausbeute sehr gering.

3,820 mg Subst.: 8,195 mg CO_2, 0,995 mg H_2O.

$C_{24}H_{14}S_6$ Ber. C 58,27 H 2,85 Gef. C 58,51 H 2,91.

Löslich in heißem Benzoesäureester, Chlorbenzol und Tetralin mit intensiv grüngelber Fluorescenz. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzin, wenig löslich in Campher. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau.

Sexithienyl entsteht auch neben Quaterthienyl beim Umsatz von 3 g 5,5′ Dijod-2,2′-dithienyl mit 3 g Kupferbronze wie oben oder von einem Gemisch aus Mono- und Dijodterthienyl mit Kupferbronze bei viertelstündigem Erhitzen auf 250° neben wenig Terthienyl.

Setzt man 6 g 2,5-Dijodthiophen mit 4 g Kupferbronze um, so geht die Reaktion sehr heftig vor sich, wobei die Temperatur bis auf 360° steigt, und man erhält nach analoger Aufarbeitung Di-, Ter- und Quaterthienyl.

Dodekabrom-α-quinquithienyl.

30 mg Quinquithienyl werden im Exsiccator 3 Stunden Brom dämpfen ausgesetzt, dann mit überschüssigem Brom übergossen. Nach 8 Tagen wird Brom verjagt, Rückstand auf Ton getrocknet und aus Benzoesäureester krystallisiert. Die orangen Mikronadeln werden noch 2-mal im Hochvakuum bei etwa 330° sublimiert. Hellchromgelbe Nadeln vom Schmelzp. 337—338°.

3,531 mg Subst.: 5,810 mg AgBr.

$C_{20}Br_{12}S_5$ Ber. Br 70,54 Gef. Br 70,02.

Löslich in heißem Pyridin und Tetralin.

Tetradekabrom-α-sexithienyl.

Wie beim Quinquithienyl, das Rohprodukt wird aber aus Tetralin krystallisiert. Die roten Mikronadeln werden nach 2-maliger Hochvakuumsublimation bei 350—360° rötlich orange. Schmelzp. 368—369°.

2,931 mg Subst.: 4,835 mg AgBr.

$C_{24}Br_{14}S_6$ Ber. Br 69,95 Gef. Br 70,20.

Löslichkeit ist etwas geringer als die des Dekabrom-quinquithienyls.

α-Septithienyl (I; x = 5).

6 g 2-Jodthiophen und 3 g 2,5-Dijodthiophen werden wie oben mit 5 g Kupferbronze umgesetzt. Aufarbeitung wie oben. Man erhält weniger Dithienyl und größere Mengen Polythienyle. Nach Absublimation von Ter-, Quater-, Quinqui- und Sexithienyl gibt der Rückstand bei weiterem Sublimieren bei etwa 320° eine geringe Menge blaustichig roten α-Septithienyls, das nach nochmaliger Sublimation bei 326—328° schmilzt.

1,059 mg Subst.: 2,255 mg CO_2, 0,250 mg H_2O.

$C_{28}H_{16}S_7$ Ber. C 58,30 H 2,80 Gef. C 58,08 H 2,64.

In allen organischen Mitteln sehr schwer löslich. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure kornblumenblau, luminesciert in fester Form unter der Quarzlampe carminrot, in Lösung grünlich-gelb.

5-Methyl-2,2'-dithienyl.

10 g 2-Jodthiophen und 11 g 5-Jod-2-thiotolen werden zusammen wie oben mit 15 g Kupferbronze umgesetzt. Bei etwa 180° tritt Reaktion ein; nach Absinken der Innentemperatur wird 15 Minuten auf 200° erhitzt. 4-mal mit je 50 ccm Schwefelkohlenstoff verreiben und das darin Lösliche nach Verjagen des Lösungsmittels mit Wasserdampf destillieren. Dabei gehen neben wenig Ausgangsmaterial Dithienyl, Methyl-dithienyl und Dimethyl-dithienyl über. Letzteres krystallisiert zum Schluß teilweise im Kühler aus und kann so gewonnen werden. Das übergegangene Öl wird in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers zur Entfernung von Ausgangsprodukten bis auf 125° bei 17 mm erhitzt. Der Rückstand wird, in 500 ccm Alkohol gelöst, mit einer konz. alkoholischen Lösung von 15 g Sublimat und 100 g einer 33-proc. wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt. Eventuell gibt man noch Alkohol bis zur klaren Lösung zu. Nach 1 Woche werden ausgeschiedene Chlormercuriverbindungen abfiltriert, und das schwach hellgrüne Rohprodukt wird aus viel Benzol, Toluol oder aus Chlorbenzol umkrystallisiert, wobei 5,5'-Di-[chlormercuri]-2,2'-dithienyl ungelöst bleibt und *5-Methyl-5'-chlormercuri-2,2'-dithienyl* in schwach gelblichen Nadeln erhalten wird. Sintert gegen 225°, ohne scharf zu schmelzen. Ausbeute 4—5 g.

0,1068 g Subst.: 0,1243 g $BaSO_4$. — 98,45 mg Subst.: 51,74 mg Hg℄,

$C_9H_7ClS_2Hg$ Ber. S 15,42 Hg 48,33 Gef. S 15,98 Hg 48,25.

Durch eine Suspension von 6 g Chlormercuriverbindung in 50 ccm verdünnter Salzsäure wird Wasserdampf bis zur klaren Lösung geleitet. Übergehendes *5-Methyl-2,2'-dithienyl* wird in Äther mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther wird verjagt, der Rückstand destilliert.

Siedep. 145—146° bei 17 mm. Farbloses Öl, das beim Stehen grünlich wird. Ausbeute 2 g.

24,70 mg Subst.: 54,03 mg CO_2, 9,54 mg H_2O.

$C_9H_8S_2$ Ber. C 60,00 H 4,45 Gef. C 59,66 H 4,32.

Konz. Schwefelsäure löst gelb-braun.

5-Jod-5'-methyl-2,2'-dithienyl.

Aus 5 g 5-Methyl-5'-chlormercuri-2,2'-dithienyl, suspendiert in einer Lösung von 6 g Jodkalium in 20 ccm Wasser, durch Jodzugabe wie beim Jodterthienyl. Nach Abfiltrieren des fast farblosen Reaktionsproduktes wird dieses mit Alkohol ausgekocht; die Jodverbindung krystallisiert aus und wird durch Wasserzusatz völlig gefällt. Reinigen mit Tierkohle in sehr wenig Petroläther und Ausfrieren daraus mit Kohlensäure-Äther. Blättchen vom Schmelzp. 87—88°. Ausbeute 3 g.

22,68 mg Subst.: 29,02 mg CO_2, 4,80 mg H_2O.

$C_9H_7JS_2$ Ber. C 35,29 H 2,29 Gef. C 34,91 H 2,37.

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Methyl-2,2'-dithienyl-5'-carbonsäure.

5 g Bromäthyl in 20 ccm Äther werden mit 2 g Magnesium grignardiert. Nach Einsetzen der Reaktion läßt man langsam eine Lösung von 5 g 5-Jod-5'-methyl-2,2'-dithienyl zutropfen und erhitzt dann noch 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Unter Eiskühlung 2 Stunden Kohlendioxyd durchleiten, mit Eis und Chlorammoniumlösung zersetzen und mit verdünnter Natronlauge durchschütteln. Aus der alkalischen Schicht fällt beim Ansäuern die Säure flockig aus. Ausbeute 1,5 g. Umkrystallisieren aus Xylol oder Benzoesäureester und dann im Hochvakuum bei 160—170° sublimieren. Grünlich-gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197—198°.

22,83 mg Subst.: 44,76 mg CO_2, 7,68 mg H_2O.

$C_{10}H_8O_2S_2$ Ber. C 53,57 H 3,57 Gef. C 53,47 H 3,76.

Löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzin und Benzol. Luminiscenz im ultravioletten Licht intensiv grün, in Lösung blau. Schwefelsäure löst gelbgrün mit blauer Fluorescenz.

Der *Methyl*ester entsteht in Äther mit Diazomethan. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 112°.

22,90 mg Subst.: 46,54 mg CO_2, 9,02 mg H_2O.

$C_{11}H_{10}O_2S_2$ Ber. C 55,46 H 4,20 Gef. C 55,43 H 4,41.

Löslich in Äther, Alkohol, Benzin und Aceton mit blauer Fluorescenz.

5-Methyl-3,4,3',4',5'-pentachlor-2,2'-dithienyl.

Durch eine Lösung von 2 g Methyl-dithienyl in 15 ccm Eisessig 20 Minuten Chlor leiten. Schwache Selbsterwärmung. Den entstehenden Krystallbrei absaugen, auf Ton trocknen, im Hochvakuum bei 90—95° sublimieren und aus wäßrigem Alkohol krystallisieren. Nadeln vom Schmelzp. 111—112°.

20,85 mg Subst.: 23,62 mg CO_2, 1,66 mg H_2O.

$C_9H_3Cl_5S_2$ Ber. C 30,68 H 0,85 Gef. C 30,91 H 0,91.

5-Methyl-3,4,3',4',5'-pentabrom-2,2'-dithienyl.

Zu 1 g Methyl-dithienyl in 3 ccm Schwefelkohlenstoff 2 ccm Brom in 10 ccm Schwefelkohlenstoff tropfen lassen. Unter Bromwasserstoffentwicklung Abscheidung von Krystallen. Nach 1 Stunde Lösungsmittel vertreiben, Rückstand bei etwa 140° im Vakuum sublimieren und aus viel Alkohol oder aus Aceton umkrystallisieren. Nadeln vom Schmelzp. 170—171°.

18,78 mg Subst.: 13,09 mg CO_2, 1,17 mg H_2O.

$C_9H_3Br_5S_2$ Ber. C 18,78 H 0,52 Gef. C 19,02 H 0,69.

5-Brommethyl-3,4,3',4',5'-pentabrom-2,2'-dithienyl.

Übergießen obiger Bromverbindung mit Brom; nach kurzem Stehenlassen Abdunsten des Überschusses, Sublimieren des Rückstandes im Vakuum bei etwa 200° und mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Benzol oder aus Benzoesäureester. Schmelzp. 264°.

19,76 mg Subst.: 11,87 mg CO_2, 0,94 mg H_2O. — 85,66 mg Subst.: 0,1481 g AgBr.

$C_9H_2Br_6S_2$ Ber. C 16,51 H 0,31 Br 73,39
Gef. „ 16,38 „ 0,53 „ 73,57.

1-*Methyl-α-terthienyl.*

Aus 2 g 2-Jodthiophen, 2 g 5-Jod-5'-methyl-2,2'-dithienyl und 3 g Kupferbronze bei viertelstündigem Erhitzen auf 200°. Aufnehmen in Schwefelkohlenstoff, Behandeln des darin Löslichen mit Wasserdampf zur Entfernung von Ausgangsmaterial und mitgebildetem Dithienyl und Hochvakuumsublimation des Rückstandes bei etwa 110°. Zur Trennung des Methyl-terthienyls von mitentstandenem Terthienyl werden zur Lösung des übersublimierten Produktes in 150 ccm Alkohol 2 g Quecksilberchlorid in Alkohol und 20 g 33-proc. Natriumacetatlösung gegeben. Nach 3 Tagen saugt man Ausgefallenes ab und krystallisiert aus Chlorbenzol um;

Chlormercuriverbindung des Terthienyls bleibt ungelöst, *1-Methyl-8-chlormercuri-α-terthienyl* scheidet sich aus dem Filtrat in gelblichen Nädelchen aus. Schmelzp. 235—236°, vorher Sintern.

5,339 mg Subst.: 2,225 mg Hg.

$C_{13}H_9ClS_3Hg$ Ber. Hg 40,36 Gef. Hg 41,68.

Die Chlormercuriverbindung wird mit 40 ccm verdünnter Salzsäure $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt, gebildetes Methyl-terthienyl ausgeäthert, Äther nach dem Trocknen verjagt und Rückstand im Hochvakuum sublimiert bei 110°. Grünlich-gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 90—91°.

15,93 mg Subst.: 34,57 mg CO_2, 5,59 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}S_3$ Ber. C 59,54 H 3,82 Gef. C 59,19 H 3,93.

1,8-Dimethyl-α-terthienyl.

Wie beim Methylterthienyl aus 1 g 5-Jod-5′-methyl-2,2′-dithienyl, 1 g 5-Jod-2-thiotolen und 2 g Kupferbronze. Der Schwefelkohlenstoffverdampfrückstand wird bei 110° im Hochvakuum sublimiert. Grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 100—101°. Ausbeute 1,15 g.

18,61 mg Subst.: 41,21 mg CO_2, 7,34 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}S_3$ Ber. C 60,87 H 4,35 Gef. C 60,30 H 4,41.

Es ähnelt in seinen Eigenschaften dem Terthienyl und Methylterthienyl.

1,10-Dibrom-α-quaterthienyl

läßt sich besser als früher angegeben[1]) durch Zugabe von 0,2 g Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff zur Lösung von 0,2 g Quaterthienyl in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und $^1/_4$-stündiges Stehenlassen erhalten. Ohne Rücksicht auf abgeschiedene Krystalle wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Benzoesäureester und dann aus Toluol umkrystallisiert. Goldglänzende Blättchen vom Schmelzp. 251° (angegeben 248°). Ausbeute 90 mg.

80,76 mg Subst.: 62,46 mg AgBr.

$C_{16}H_6Br_2S_4$ Ber. Br 32,73 Gef. Br 32,91.

Konz. Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe.

1,10-Dimethyl-α-quaterthienyl.

Aus 1 g 5-Jod-5′-methyl-2,2′-dithienyl und 1 g Kupferbronze durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 200°. Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, Wasserdampfdestillation, Sublimieren des nicht Flüchtigen im Hoch-

[1]) Steinkopf, v. Petersdorff u. Gording, a. a. O.

vakuum bei 160—170°. Resublimation oder Umkrystallisieren des dunkelgelben Körpers aus Benzin (Siedep. 80—90°). Ausbeute 50 mg. Schmelzp. 184—185°.

18,68 mg Subst.: 41,16 mg CO_2; 6,46 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}S_4$ Ber. C 60,34 H 3,91. Gef. C 60,09 H 3,87.

Schwer löslich in Äther, Petroläther, löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure wie Quaterthienyl.

Derselbe Körper entsteht bei Zugabe von 5 g wasserfreiem Kupferchlorid in 20 ccm Äther zur Grignardlösung aus 2 g 5-Jod-5'-methyl-2,2'-dithienyl, 5 g Bromäthyl und 2 g Magnesium in 20 ccm Äther unter Eiskühlung, nachherigem 1-stündigem Erhitzen zum Sieden und der üblichen Aufarbeitung.

1,8-Diphenyl-α-terthienyl.

Man gibt ein Gemisch von 1 g 2,5-Dijodthiophen, 1,7 g 2-Phenyl-5-jodthiophen und 5 g Kupferbronze in ein im Ölbad auf 180° vorgeheiztes Reagenzglas und erhitzt weiter. Bei etwa 200° erfolgt Reaktion. Ölbad entfernen. Temperatur steigt freiwillig bis etwa 245°; wenn sie sinkt, erhitzt man noch 1 Stunde auf 200°. Man extrahiert heiß mit Äther, dann mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt mit Benzin (Siedep. 120 bis 130°). Das darin Unlösliche kocht man mit Benzol aus; daraus Auskrystallisierendes sublimiert man im Hochvakuum. Bei 220—240° geht 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithienyl, bei etwa 250—265° *Diphenylterthienyl* über. Schmelzp. 273°. Gelborange Kryställchen. Ausbeute 8 mg.

3,314 mg Subst.: 8,535 mg CO_2; 1,190 mg H_2O.

$C_{24}H_{16}S_3$ Ber. C 71,95 H 4,03. Gef. C 72,42 H 4,14.

5-Phenyl-2,2'-dithienyl.

4 g 2-Jodthiophen, 2,72 g 2-Phenyl-5-jodthiophen und 10 g Kupferbronze werden im Ölbad allmählich bis auf 190° erhitzt. Reaktion erfolgt ohne weitere Wärmezufuhr unter Erwärmung bis auf 218°. Zum Schluß 1 Stunde auf 200°. Den gepulverten Kuchen mit Äther extrahieren, diesen verjagen, Rückstand mit Wasserdampf destillieren, um entstandenes Dithienyl möglichst völlig zu entfernen, das Nichtflüchtige aus Benzin (Siedep. 80—90°) umkrystallisieren. Dann Hochvakuumsublimation. *Phenyl-dithienyl* geht bei 160—180° als hellgelbe Substanz vom Schmelzp. 119° über. Ausbeute 17 mg.

12,36 mg Subst.: 30,03 mg CO_2; 5,01 mg H_2O.

$C_{14}H_{10}S_2$ Ber. C 66,00 H 4,62. Gef. C 66,27 H 4,80.

In allen organischen Lösungsmitteln löslich.

1,10-Diphenyl-α-quaterthienyl; II; x = 4.

Wie beim Diphenyl-terthienyl aus 2 g 2,5-Dijodthiophen, 1,7 g 2-Phenyl-5-jodthiophen und 5 g Kupferbronze. Temperatur steigt bis auf 280°. Extraktion mit heißem Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, zuletzt Benzoesäureester. Aus letzterem fällt Äther ein Produkt vom Schmelzp. 307—310°, aus dem man durch mehrmalige fraktionierte Hochvakuumsublimation bei 275—290° *Diphenyl-quaterthienyl* als rotorange Substanz vom Schmelzp. 317° erhält. Ausbeute etwa 6 mg.

3,404 mg Subst.: 8,665 mg CO_2; 1,220 mg H_2O.

$C_{28}H_{18}S_4$ Ber. C 69,65 H 3,76. Gef. C 69,43 H 4,01.

Tetrachlor-hexajod-α-quaterthienyl[1]).

5 g Tetrajodthiophen löst man in 20 ccm Chlorsulfonsäure. Nach 4—6 Stunden gießt man die tiefblaue Lösung auf Eis. Man kocht mit Bisulfit zur Entfernung ausgeschiedenen Jods, zieht das abfiltrierte, gelbgrüne Rohprodukt mit siedendem Aceton, dann mit kaltem Benzol aus, löst den Rückstand in Schwefelkohlenstoff, versetzt mit etwa $^1/_3$ des Volumens an Benzol und treibt den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade ab. Die sich dabei ausscheidenden graugrünen Nadeln krystallisiert man mehrmals aus Benzin (Siedep. 120—130°) um. Ausbeute aus 6 Ansätzen 4—5 g. Schmelzp. 218—220°.

4,336 mg Subst.: 2,470 mg CO_2; 0,035 mg H_2O. — 4,509 mg Subst.: 7,380 mg AgCl ± AgJ. — 0,0906 g Subst.: 0,0690 g $BaSO_4$. — 2,1 mg Subst. in 24 mg Campher. $\Delta = 2{,}9°$.

$C_{16}Cl_4J_6S_4$	Ber. C 15,69	H 0,00	AgCl ± AgJ 162,0	S 10,46	M 1223
	Gef. „ 15,54	„ 0,09	„ „ 163,7	„ 10,49	„ 1207.

Dekachlor-α-quaterthienyl.

1,3 g Tetrachlor-hexajod-quaterthienyl werden in siedender Schwefelkohlenstofflösung 2 Stunden mit trocknem Chlor behandelt. Man schüttelt die erkaltete Lösung mehrmals mit Bisulfitlösung, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verjagt den Schwefelkohlenstoff. Der Rückstand wird aus Benzin (Siedep. 120—130°) krystallisiert und durch mehrfache fraktionierte Hochvakuumsublimation von wenig eines höher schmelzenden Körpers getrennt. Hellgelber Körper vom Schmelzpunkt 246—247°. Die tiefblaue Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert unter der Quarzquecksilberlampe mit einem kalten, hellen Grün.

[1]) Nach Versuchen von Hans-Fritz Schmitt und Robert Schaller.

17,68 mg Subst.: 18,33 mg CO_2; 0,00 mg H_2O. — 55,01 mg Subst.: 118,51 mg AgCl. — 10,51 mg Subst. in 107,64 mg Campher. $\Delta = 5{,}9°$.

$C_{16}Cl_{10}S_4$	Ber.	C 28,45	H 0,00	Cl 52,59	M 675
	Gef.	„ 28,28	„ 0,00	„ 53,29	„ 662.

Dekabrom-α-quaterthienyl.

4 g Hexabrom-2,2'dithienyl werden, gelöst in 12 ccm Chlorsulfonsäure, über Nacht stehen gelassen. Die zuerst tiefrote Lösung wird tief dunkelgrün. Man zersetzt mit Eis, krystallisiert Ausfallendes zweimal aus Tetrachloräthan um und sublimiert dann im Hochvakuum. Schmelzp. 326—328°. Mischschmelzpunkt mit Dekabrom-α-quaterthienyl ebenso. Ausbeute 1,6 g.

3,4-Dibrom-2,5-di-[phenyl-oxymethyl]-thiophen; V; x = OH.

Zur Grignardlösung aus 10 g Brombenzol, 1,6 g Magnesium und 40 ccm Äther läßt man langsam eine Lösung von 5 g 3,4-Dibromthiophen-2,5-dialdehyd in 400 ccm heißem Benzol fließen, erhitzt 15 Minuten zum Sieden und destilliert Äther und Benzol zum größten Teile ab. Man zersetzt mit Eis und Chlorammoniumlösung, treibt Flüchtiges mit Dampf ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat und verjagt den Äther. Zurückbleibendes Öl kommt aus seiner Lösung in Benzol mit Petroläther krystallin heraus. Ausbeute 6 g. Reinigung durch Wiederholung des Umfällens. Schmelzp. 161°.

22,41 mg Subst.: 39,13 mg CO_2; 6,36 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_2Br_2S$ Ber. C 47,58 H 3,08. Gef. C 47,62 H 3,18.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol, schwer in Benzin. Konz. Schwefelsäure färbt rotorange.

3,4-Dibrom-2,5-di-[phenyl-brommethyl]-thiophen; V; x = Br.

Zu 2 g obigen Körpers, die mit 2 ccm Eisessig angerührt werden, gibt man eine Lösung von 6 g Bromwasserstoff in 30 g Eisessig. Am nächsten Tage saugt man ab, wäscht mit wenig Methylalkohol, dann mit Petroläther und krystallisiert aus Benzin (Siedep. 80—90°) um. Schmelzp. 123—124°.

23,06 mg Subst.: 31,64 mg CO_2; 4,81 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}Br_4S$ Ber. C 37,24 H 2,07. Gef. C 37,42 H 2,33.

Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol.

cycl.-Bis-[3,4-dibrom-diphenyl-thioxal] (VI).

1,5 g obigen Bromids werden in 10 ccm Benzol mit 1,5 g Kupferbronze 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man fällt nach dem Erkalten und Filtrieren mit Petroläther flockigen, amorphen Niederschlag aus und reinigt durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther. 0,2 g weißes Pulver. Schmelzp. unscharf bei 250—255°.

26,60 mg Subst.: 50,56 mg CO_2; 7,09 mg H_2O.

$C_{36}H_{24}Br_4S_2$ Ber. C 51,43 H 2,86. Gef. C 51,84 H 2,98.

Unlöslich in Äther, Petroläther, Alkohol, löslich in Chloroform, Benzol und Campher, in letzterem ohne Schmelzpunktsdepression.

Studien in der Thiophenreihe. LVIII.

Di- und Triäthylthiophene;

von *Wilhelm Steinkopf*, *Helmut Frömmel* und *Jan Leo*.

Die Darstellung noch unbekannter Thiophenhomologer hat Interesse im Hinblick auf deren Vorkommen in Schieferteerölen[1]). Von mehrfach äthylierten Thiophenen kennt man nur das 2,5-Diäthylthiophen, das aus Jod-äthylthiophen und Jodäthyl nach Fittig mit sehr geringer Ausbeute erhalten worden ist[2]).

Wir sind einen anderen Weg gegangen, der bessere Ausbeuten gibt. 2-Äthylthiophen, das man ebenfalls nach Fittig[3]) oder durch Reduktion von 2-Acetothienon nach Clemmensen[4]) erhalten hat, haben wir mit gutem Erfolg nach Wolff[5]) durch Erhitzen des 2-Acetothienonhydrazons mit Natriumalkoholat im Autoklaven dargestellt, wobei man

[1]) Vgl. Steinkopf, Merckoll u. Strauch, A. **545**, 45 (1940).
[2]) Muhlert, B. **19**, 633 (1886).
[3]) Schleicher, B. **18**, 3016 (1885).
[4]) Steinkopf u. Schubart, A. **424**, 1 (1920).
[5]) A. **394**, 86 (1912).

Ausbeuten bis zu 60 Proc. bekommen kann. Dessen Acetylierung zum *2-Äthyl-5-acetothienon*[1]) verläuft mit Zinntetrachlorid ebenfalls mit 60 Proc. Ausbeute.

Wird dessen Hydrazon in gleicher Weise zum *2,5-Diäthylthiophen* reduziert, so leidet die Ausbeute unter der gleichzeitigen Bildung eines wesentlich höher siedenden Körpers, der sich als *2,5,2',5'-Tetraäthyl-3,3'-dithienyl* erweist. Es muß also mit der Reduktion des Hydrazons zugleich eine Oxydation des Diäthylthiophens stattgefunden haben, wobei als Oxydationsmittel wahrscheinlich, wie auch sonst schon beobachtet, das Natriumalkoholat gewirkt hat.

Während 2,5-Thioxen mit Sublimat glatt unter Bildung des Monoquecksilberchlorid-oxydihydro-thioxens reagiert, das leicht unter Verlust von Wasser in 3-Chlormercuri-2,5-thioxen übergeht[2]), bleibt mit 2,5-Diäthylthiophen jede Reaktion mit Sublimat aus. Die Äthylgruppen vermögen also die β-Wasserstoffatome nicht in gleicher Weise zu labilisieren wie die Methylgruppen.

2,5-Diäthyl-3-acetothienon[3]) wurde nach Wolff zum *2,3,5-Triäthylthiophen* reduziert. Dessen weitere Acetylierung, die schließlich zum Tetraäthylthiophen führen sollte, ließ sich aber nicht realisieren.

Um zum isomeren *3,4-Diäthylthiophen* zu kommen, ging man analog wie beim 3,4-Dimethylthiophen den Weg über die *α,β-Diäthylbernsteinsäure*. Die Darstellung des Diäthylesters dieser Säure aus α-Brombuttersäureester und Silber ist schon früher, aber erfolglos, versucht worden[4]). Wir haben mit Kupferbronze als Kondensationsmittel allerdings mit mäßiger Ausbeute den gewünschten Ester und daraus die Diäthylbernsteinsäure erhalten. Deren unscharfer Schmelzpunkt zeigte, daß ein Gemisch der Para- und Antiform vorlag. Die beiden Formen wurden nicht getrennt, sondern gemeinsam als Natriumsalze mit Phosphortrisulfid zum 3,4-Diäthylthiophen umgesetzt.

Bei dessen Mercurierung mit Sublimat bildet sich neben wenig Mono-[chlormercuri]- viel Di-[chlormercuri]-verbindung,

[1]) Schleicher, B. **19**, 660 (1886).
[2]) Steinkopf u. Bauermeister, A. **403**, 65 (1914).
[3]) Muhlert, a. a. O.
[4]) Hell u. Mühlhäuser, B. **13**, 475 (1880).

die krystallisierbar ist und einen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt, was beides sonst bei Di-[chlormercuri]-verbindungen des Thiophens und seiner Homologen nicht der Fall ist.

Acetylierung des 3,4-Diäthylthiophens gab das *3,4-Diäthyl-2-acetothienon*, dessen Reduktion zum isomeren 2,3,4-Triäthylthiophen leider kein reines Produkt lieferte.

Alle dargestellten Ketone wurden durch ihre Semicarbazone oder p-Nitrophenylhydrazone charakterisiert.

Versuche.

2-Äthylthiophen.

25 g 2-Acetothienon werden mit 13 g Hydrazinhydrat 4—5 Stunden unter Rückfluß im Ölbad auf 150° erhitzt. Das beim Abkühlen sich als gelber Krystallkuchen abscheidende Hydrazon wird mit wenig Alkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen und ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute 22 g.

14 g sorgfältig getrocknetes Hydrazon werden mit 80 ccm Natriumäthylatlösung (1 Teil Natrium auf 12 Teile absoluten Alkohol) im Glaseinsatz im Autoklaven in 4 Stunden allmählich bis auf 160—170° erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wird durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs neutralisiert (bei Neutralisation mit wäßriger Salzsäure bildet das Äthylthiophen mit Alkohol und Wasser ein azeotropes Gemisch, aus dem es sich schwer isolieren läßt), vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat destilliert. Ausbeute 6 g = 60 Proc. d. Th. *Äthylthiophen* vom Siedepunkt 130—133°.

2-Äthyl-5-acetothienon.

Eine Lösung von 56 g 2-Äthylthiophen und 39 g Acetylchlorid in 450 ccm thiophenfreiem Benzol wird allmählich bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur (Kühlung!) mit 130 g Zinntetrachlorid versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wird mit Eis zersetzt, mit Dampf destilliert und übergehendes Keton nach dem Trocknen destilliert. Ausbeute 43 g = 60 Proc. d. Th. Siedep. 121—123° (13 mm).

p-Nitrophenylhydrazon. Je 1 g Keton und p-Nitrophenylhydrazin werden in 50 ccm Alkohol 24 Stunden gekocht, dann wird bis zum beginnenden Ausfallen von Krystallen eingeengt. Nach dem Erkalten Ausfallendes wird aus Alkohol umkrystallisiert. Dunkelrote Kryställchen. Schmelzp. 194—195,5°.

17,41 mg Subst.: 37,06 mg CO_2, 7,71 mg H_2O.

$C_{14}H_{15}O_2N_3S$ Ber. C 58,10 H 5,23 Gef. C 58,07 H 4,96.

Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Benzin.

2,5-Diäthylthiophen.

15,5 g 2-Äthyl-5-acetothienon und 6 g Hydrazinhydrat werden 2 Stunden über kleiner Flamme zum schwachen Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wird das nicht erstarrende Hydrazon in Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen verjagt. Ausbeute an Roh-Hydrazon 16 g.

32 g desselben werden mit 120 ccm Natriumäthylatlösung (4 g Natrium in 100 ccm Alkohol) wie oben im Autoklaven behandelt und aufgearbeitet. Bei der Destillation wurde der bei 61—70° (14 mm) übergehende Teil über Natrium rektifiziert. Siedep. des *2,5-Diäthylthiophens* 63—66° (14 mm). $n_D^{20} = 1{,}5036$.

12,97 mg Subst.: 32,58 mg CO_2, 10,18 mg H_2O.

$C_8H_{12}S$ Ber. C 68,50 H 8,63 Gef. C 68,50 H 8,78.

Als zweite Fraktion ging bei 195° (14 mm) *2,5,2',5'-Tetraäthyl-3,3'-dithienyl* als gelbliche, ziemlich viscose Flüssigkeit von schwachem Geruch über. Ausbeute 4 g.

19,69 mg Subst.: 49,83 mg CO_2; 14,04 mg H_2O. — 0,71 mg Subst. in 3,57 mg Campher, Δ 28,1°.

$C_{10}H_{22}S_2$ Ber. C 69,00 H 7,97 M 278
„ „ 69,00 „ 7,98 „ 283.

2,3,5-Triäthylthiophen.

2,5-Diäthyl-3-acetothienon[1]) wurde wie oben in das Hydrazon übergeführt und 19 g davon mit 3 g Natrium in 60 ccm Alkohol wie oben im Autoklaven behandelt und aufgearbeitet. Ausbeute nach dem Rektifizieren über Natrium 8,5 g = 55 Proc. d. Th. Siedep. 104—107° (15 mm). Schwach riechende Flüssigkeit. $n_D^{20} = 1{,}5101$.

16,02 mg Subst.: 41,80 mg CO_2, 13,60 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}S$ Ber. C 71,35 H 9,58 Gef. C 71,17 H 9,50.

[1]) Muhlert, a. a. O. — Zur Charakterisierung des Ketons wurde 1 g desselben mit 2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 2,5 g Natriumacetat in wenig Wasser und Alkohol bis zur Lösung mehrere Stunden stehen gelassen. Das ausfallende *Semicarbazon* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 167°, vorher Sintern.

17,61 mg Subst.: 35,90 mg CO_2, 11,03 mg H_2O.

$C_{11}H_{17}ON_3S$ Ber. C 55,21 H 7,15 Gef. C 55,59 H 7,01.

α, β-Diäthylbernsteinsäure.

50 g α-Brombuttersäureäthylester werden in einem mit Steigrohr verbundenen Kolben im Ölbad auf 190° erhitzt, zu dem siedenden Ester werden nach und nach 35 g Naturkupfer „C" gegeben. Man steigert dann die Temperatur auf 215° und hält sie 6—7 Stunden auf dieser Höhe. Die erkaltete Masse wird mit Äther ausgezogen, dieser abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Dabei verarbeitet man mehrere Ansätze zusammen und erhält aus 1000 g Brombuttersäureester neben einem Vor- und Nachlauf 245 g einer bei 215—247° siedenden Fraktion.

Durch 2-stündiges Erhitzen mit der 2—4-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (d = 1,78) im Ölbad auf 145—150° wird der Ester verseift. Schon während des Erhitzens beginnt Abscheidung von Krystallen, die nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei werden. Absaugen, mit Eiswasser und dann mit etwas Ligroin zur Entfernung von Schmieren waschen. Auf Ton wird die Masse fast weiß. Man krystallisiert aus Wasser um. Schmelzp. 126—177° (Gemisch der Para- und Antiform). Ausbeute 88 g.

21,92 mg Subst.: 44,58 mg CO_2; 15,91 mg H_2O.

$C_8H_{14}O_4$ Ber. C 55,15 H 8,12 Gef. C 55,47 H 8,12.

3,4-Diäthylthiophen.

22 g diäthylbernsteinsaures Natrium, erhalten durch Neutralisation der wäßrigen Lösung der Säure mit Soda, Eindampfen und Trocknen bei 120°, werden mit 16 g Phosphortrisulfid, beides fein gepulvert, und 16 g Seesand in einer 100 ccm Retorte mit freier Flamme unter Durchleiten eines schwachen Kohlendioxydstroms zunächst vorsichtig, später bis zum Glühen erhitzt. Es gehen 10—11 g eines gelbbraunen Öls über. Man schüttelt mit verdünnter Natronlauge, fügt zur besseren Schichtentrennung Kochsalz hinzu, destilliert die obere Schicht mit Wasserdampf, trocknet Übergehendes in Äther und destilliert den Ätherverdampfrückstand. Siedep. 185—187°. Ausbeute 40 Proc. d. Th. $n_D^{17} = 1{,}5156$.

24,78 mg Subst.: 62,70 mg CO_2, 19,90 mg H_2O.

$C_8H_{12}S$ Ber. C 68,50 H 8,63 Gef. C 69,01 H 8,99.

Mercurierung. 2,2 g 3,4-Diäthylthiophen geben in 250 ccm Alkohol mit 180 g kaltgesättigter Sublimat- und 36 g 33-proc. Natriumacetatlösung in 20 Stunden 6 g eines Niederschlags. Beim Auskochen mit Alkohol bleibt der größte Teil zurück, ein Teil fällt beim Erkalten aus. Beide schmelzen bei 257°, nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 259°. Ausbeute an *2,5-Di-[chlormercuri]-3,4-diäthylthiophen* 4,1 g.

17,28 mg Subst.: 11,23 mg Hg.

$C_8H_{10}Cl_2SHg_2$ Ber. Hg 65,72 Gef. Hg 64,99.

Löslich auch in heißem Xylol, kaum in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Die alkoholische Mutterlauge *gibt* mit Wasser in geringer Menge *2-Chlormercuri-3,4-diäthylthiophen.* Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 118°. Ausbeute 1,1 g.

15,26 mg Subst.: 8,12 mg Hg.

$C_8H_{11}ClSHg$ Ber. Hg 53,45 Gef. Hg 53,21.

1 g davon gibt mit 2 g Jodnatrium, beides in Aceton gelöst, wenn man $^1/_2$ Stunde nach dem Zusammengeben Wasser zufügt, einen Niederschlag von *3, 4, 3', 4'-Tetraäthyl-2, 2'-quecksilberdithienyl* $[(C_2H_5)_2 . C_4HS]_2 . Hg$, vom Schmelzp. 93° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

21,92 mg Subst.: 9,14 mg Hg.

$C_{16}H_{22}S_2Hg$ Ber. Hg 41,91 Gef. Hg 41,70.

3,4-Diäthyl-2-acetothienon.

Aus 6,5 g 3,4-Diäthylthiophen und 6 g Acetylchlorid in 40 ccm thiophenfreiem Benzol mit 10 g Titantetrachlorid bei nicht über 15°. Aufarbeitung wie beim 2-Äthyl-5-acetothienon. Siedep. 128—130° (12,5 mm). $n_D^{17} = 1{,}5448$.

21,95 mg Subst.: 53,32 mg CO_2, 15,73 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}OS$ Ber. C 65,87 H 7,75 Gef. C 66,25 H 8,02.

Besitzt fruchtartigen Geruch.

p-Nitrophenylhydrazon. Darstellung wie oben. Aus Alkohol rubinrote Nadeln vom Schmelzp. 140°.

10,29 mg Subst.: 22,95 mg CO_2, 5,81 mg H_2O.

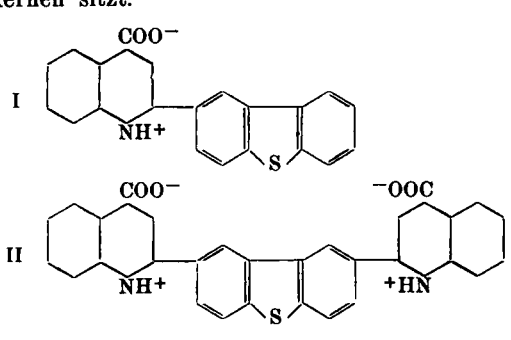
$C_{16}H_{19}O_2N_3S$ Ber. C 60,38 H 6,02 Gef. C 60,83 H 6,32.

Studien in der Thiophenreihe. LIX.

Atophanartige Derivate des Dibenzothiophens;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Helmut Engelmann*.

Steinkopf und v. Petersdorff haben gezeigt[1]), daß die atophanartigen Derivate des Thiophens im Gegensatz zu denen des Benzols gefärbt und daß die des Dithienyls wesentlich tiefer gefärbt sind als die des Diphenyls. Sie nehmen an, daß der Thiophen- bzw. Dithienylkern als Chromophor und die innere Salzbildung der betainartigen Chinolincarbonsäuren als Auxochrome fungieren. In diesem Zusammenhang interessierten uns atophanartige Derivate des Dibenzothiophens, in dem zwar 1 Thiophenring vorhanden ist, der Rest der Chinolincarbonsäuren aber entsprechend Formel I und II nicht an diesem, sondern an den kondensierten Benzolkernen sitzt.



Dibenzothiophen läßt sich nach dem Patent der I.G.[2]) aus Diphenyl, Schwefel und Aluminiumchlorid mit guten Ausbeuten gewinnen. Dagegen hatten wir bei der Darstellung des 3,6-Diacetyl-dibenzothiophens nach Burger, Wartman u. Lutz[3]) zuerst Schwierigkeiten, da dort, anscheinend infolge eines Druckfehlers, eine 10-fach zu große Menge Acetylchlorid angegeben ist, bei deren Verwendung wir außer sehr

[1]) A. **543**, 119 (1939).
[2]) DRP. 579917.
[3]) Am. Soc. **60**, 2628 (1938).

viel Schmieren nur ganz geringe Mengen 3-Acetyl-dibenzothiophens erhalten konnten. Gut war die Ausbeute an Diacetylverbindung auch bei geringerem Acetylchloridverbrauch nicht.

Die Umsetzungen beider Acetylderivate mit Isatin in alkalischem Medium verliefen normal. Das *3-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-dibenzothiophen* (I) ist krystallin und gelb, das *3,6-Di-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-dibenzothiophen* (II) ist amorph und existiert in 2 Formen. Während es aus der nur schwach gefärbten alkalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure orangerot ausfällt, kommt es aus ammoniakalischer Lösung mit Kohlendioxyd gelb heraus; die gelbe Form geht beim Erhitzen wieder in die rote über. Ebenso wird die orangerote Form durch Kochen mit Alkohol gelb, ohne daß eine chemische Umsetzung eintritt. Vielleicht entspricht die rote Form der Betainform und die gelbe der normalen Chinolincarbonsäureform, wie ja auch vom Thiophenatophan 2 Formen, eine farblose und eine gelbe, bekannt sind[1]).

Die Derivate des Dibenzothiophens sind also tiefer gefärbt als die analogen des Diphenyls und schwächer als die des Dithienyls.

I und II lassen sich zum *3-[2-Chinolyl]-* bzw. *3,6-Di-[2-chinolyl]-dibenzothiophen* decarboxylieren; beide sind farblos.

Der Vergleich mit den analog gebauten Anthracenderivaten ließ sich leider nicht führen, da 2-Acetyl- bzw. 2,7-Diacetyl-anthracen nicht bekannt und wohl kaum darstellbar sind.

Versuche.

3-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-dibenzothiophen (I).

0,18 g 3-Acetyl-dibenzothiophen, 0,2 g Isatin, 3 ccm 28-proc. Kalilauge und 0,5 ccm Alkohol werden 12 Stunden auf dem Ölbad auf 105° erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten (evtl. Einengen) scheidet sich das Kaliumsalz aus, aus dessen wäßriger Lösung mit Essigsäure das Atophan gefällt wird. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 299—300°. Ausbeute 0,13 g.

[1]) Steinkopf, Barlag u. v. Petersdorff, A. **540**, 10 (1939).

14,79 mg Subst.: 40,50 mg CO_2; 5,01 mg H_2O.

$C_{32}H_{18}O_2NS$ Ber. C 74,37 H 3,65. Gef. C 74,67 H 3,79.

Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol. Konz. Schwefelsäure löst hellgelb. Unter der Analysenquarzquecksilberlampe zeigt die feste Substanz stark hellgrüne, die alkalische Lösung intensiv hellblaue Luminescenz.

3-[2-Chinolyl]-dibenzothiophen.

Durch trockne Destillation obiger Säure mit der 6-fachen Menge Natronkalk. Braunes, bald erstarrendes Öl, das in Äther mit Tierkohle behandelt und dann mit Äther-Kohlensäure ausgefroren wird. Schmelzpunkt 144—145°.

1,193 mg Subst.: 3,575 mg CO_2; 0,515 mg H_2O.

$C_{21}H_{13}NS$ Ber. C 81,03 H 4,15 Gef. C 81,73 H 4,72.

3,6-Di-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-dibenzothiophen (II).

Wie oben aus 2 g 3,6-Diacetyl-dibenzothiophen, 4 g Isatin, 40 ccm 28-proc. Kalilauge und 8 ccm Alkohol in 24 Stunden. Aufarbeiten wie oben. Das schwach gelbstichige Kaliumsalz wird aus Wasser umkrystallisiert, dann wird aus seiner stark verdünnten, heißen wäßrigen Lösung mit verdünnter Essigsäure das Atophan gefällt. Gut waschen, trocknen, fein pulvern, nochmals mit essigsäurehaltigem Wasser aufkochen, waschen und bei 150° trocknen. Amorpher, orangeroter Körper. Zersetzungsp. 330—340°. Ausbeute 2,8 g = 71 Proc. d. Th.

20,47 mg Subst.: 54,51 mg CO_2; 6,27 mg H_2O. — 32,01 mg Subst.: 1,503 ccm N (23°; 755 mm).

$C_{32}H_{18}O_4N_2S$	Ber.	C 73,00	H 3,42	N 5,32
	Gef.	„ 72,62	„ 3,42	„ 5,38.

Sehr wenig löslich in heißem Nitrobenzol und Benzoesäureester, löslich in Ameisensäure, sonst nicht löslich. Konz. Schwefelsäure färbt den festen Körper intensiv rot und löst orange. Unter der Quarzlampe luminesciert die feste Substanz schwach ziegelrot, die alkalische Lösung schwach gelbgrün. Aus seiner ammoniakalischen Lösung wird er durch Kohlendioxyd gelb gefällt; bei 120° färbt er sich wieder rot.

Aus der heißen Pyridinlösung fällt beim Erkalten ein gelbes Dipyridinsalz, das mit trocknem Äther gewaschen wurde, da es hydrolytisch sehr leicht wieder zerlegt wird.

18,78 mg Subst.: 1,315 ccm N (24°; 751 mm).

$C_{42}H_{26}O_4N_4S$ Ber. N 8,21 Gef. N 7,95.

3,6-Di-[2-chinolyl]-dibenzothiophen.

Durch Destillation der vorigen Säure mit Natronkalk wie oben. Man krystallisiert 2-mal aus wäßrigem Dioxan mit Tierkohle. Nadeln vom Schmelzp. 206—207°. Ausbeute = 36 Proc. d. Th.

14,62 mg Subst.: 43,94 mg CO_2; 5,50 mg H_2O.

$C_{30}H_{18}N_2S$ Ber. C 82,19 H 4,11 Gef. C 81,96 H 4,21.

Unlöslich in Äther und Alkohol, wenig löslich in Benzol, leicht in Chloroform. Die tiefgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure luminesciert unter der Quarzlampe blaugrün, die feste Substanz intensiv hellblau.

Studien in der Thiophenreihe. LX.

Deuterio-thiophen;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Max Boëtius.*

Die erste Mitteilung des einen von uns[1]) über Studien in der Thiophenreihe behandelt die Darstellung des gewöhnlichen Thiophens aus Acetylen; diese letzte Arbeit auf diesem Gebiet bringt die Gewinnung des *Deuterio-thiophens*, aus dessen Ramanspektrum A. Simon hoffte, entscheidende Schlüsse über die Konstitution des Thiophens ziehen zu können[2]). Er wird darüber an anderer Stelle berichten.

Koizumi und Titani[3]) haben durch 30-stündiges Behandeln von Thiophen mit schwerem Wasser bei 150° und Platinschwarz als Katalysator angeblich 2,8 der 4 H-Atome durch Deuterium ausgetauscht. Da sie aber diesen Schluß nur indirekt aus dem verbrauchten schweren Wasser ziehen, und da sie eine erhebliche Schwefelwasserstoff-Entwicklung festgestellt haben, ist ihre Angabe zum mindesten sehr fraglich.

Wir haben das Deuterio-thiophen aus Tetra-[chlormercuri]-thiophen mit schwerer Salzsäure, für deren Darstellung

---

[1]) Steinkopf u. Kirchheff, A. **403**, 1 (1914).

[2]) Vgl. Simon u. Kirret, Naturwissenschaften **28**, 47 (1940).

[3]) Bl. of the Chem. Soc. of Japan, **13**, 95 (1938). — Die Angabe im Chemischen Zentralblatt, **1938**, II. 42, es ließen sich so alle 4 H-Atome des Thiophens durch D ersetzen, ist daher nicht zutreffend.

wir Herrn Kollegen A. Simon herzlich danken, durch Destillation hergestellt. Dabei sind wir von einem Thiophen ausgegangen, das aus Monochlormercuri-thiophen durch Destillation mit Salzsäure in reinster Form erhalten worden war. Auch die Darstellung des Tetra-[chlormercuri]-thiophens geschah unter besonderen Vorsichtsmaßregeln und analytischer Kontrolle seiner Reinheit.

Eine gewisse Schwierigkeit bestand darin, daß bei der zur Verfügung stehenden beschränkten Menge schwerer Salzsäure man versuchen mußte, mit einem Minimum derselben auszukommen. Das bedingte ein sehr starkes Schäumen, dem man aber, wie durch Blindversuche festgestellt wurde, durch besonders vorsichtiges Erhitzen und öfteres Unterbrechen desselben begegnen konnte.

Das Deuterio-thiophen wurde mit reinstem, über die Chlormercuriverbindung erhaltenem leichtem Thiophen verglichen.

	C_4H_4S	C_4D_4S
Siedepunkt . .	83,3—83,7° (747,5 mm)	82,8—83,3° (748 mm)
Schmelzpunkt .	− 39,82 bis − 39,62° [1]	− 38,83 bis − 38,54°
n_D	1,52817 (20,8°)	1,52660 (20,7°)
$D_4^{20,0}$	1,06291	1,11382

Wie zu erwarten, verhält sich leichtes zu schwerem Thiophen völlig analog wie leichtes zu schwerem Benzol [2]). Die Unterschiede in allen physikalischen Daten bewegen sich bei beiden in derselben Größenordnung.

Der Geruch des Deuterio-thiophens ist ein besonders reiner, dem Benzol völlig gleicher im Gegensatz auch zum reinsten leichten Thiophen, dessen Geruch noch immer schwach an organische Schwefelverbindungen erinnert.

---

[1]) Jaeger, Z. a. Ch. **101**, 155 (1917), gibt − 29,8° als Schmelzpunkt an. Dies dürfte ein Druckfehler sein. Wir bestimmten den Schmelzpunkt mit dem Stockschen SO_2-Thermometer unter Vergleich desselben gegen ein Normalthermometer.

[2]) Erlenmeyer u. Lobeck, Helv. **18**, 1464 (1935); Erlenmeyer, Lobeck, Gärtner u. Epprecht, Helv. **19**, 336 (1936).

Versuche.

Reinstes, aus Chlormercuri-thiophen mit Salzsäure erhaltenes Thiophen wurde nach Paolini und Silbermann[1]) zum Tetra-[acetoxymercuri]-thiophen umgesetzt, je 200 g davon 4-mal mit je 100 g Kochsalz in 1000 ccm Wasser 3—4 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt und das so resultierende Tetra-[chlormercuri]-thiophen mit Wasser bis zur völligen Freiheit des Filtrats von Chlorionen ebenfalls auf dem Wasserbade behandelt. Trocknen bei 130°. Mehrere Ansätze wurden vereinigt.

9,680 mg Subst.: 7,557 mg Hg.

$C_4Cl_4SHg_4$ Ber. Hg 78,34 Gef. Hg 78,07.

Je 130 g davon werden mit je 200 ccm 18-proc. schwerer Salzsäure in einem 2-Literkolben vorsichtig erhitzt, wobei man bei zu starkem Schäumen wartet, bis die Masse wieder zusammengesunken ist. Allmählich kann man bis zum Sieden erhitzen. Man destilliert 30 ccm in eine Vorlage über, die pro Ansatz 4 g völlig trocknes Kochsalz enthält. Luftfeuchtigkeit ist auszuschließen, Korkstopfen und Gummi sind zu vermeiden. Man schüttelt die Vorlage bis zur Lösung des Kochsalzes, trennt die nun scharf geschiedenen Schichten ab, trocknet die des *Deuterio-thiophens* mit frisch ausgeglühtem Natriumsulfat und rektifiziert über etwas Natrium.

Aus 4 Ansätzen wurden erhalten ein Vorlauf vom Siedepunkt 82,5—82,8°, 27 g Hauptfraktion vom Siedep. 82,8—83,3° und ein Nachlauf vom Siedep. 83,3—84,0°. Die Menge Vorlauf und Nachlauf betrug zusammen 5 g. Die Hauptfraktion schmolz bei — 38,83 bis — 38,54°.

16,22 mg Subst.: 32,27 mg CO_2; 7,25 mg D_2O. — 11,11 mg Subst.: 22,21 mg CO_2; 4,99 mg D_2O.

C_4D_4S	Ber.	C 54,51	D 9,08
	Gef.	„ 54,26, 54,52	„ 8,94, 8,98.

$n_D^{20,7} = 1{,}52660 \cdot D_4^{20,0} = 1{,}11382.$

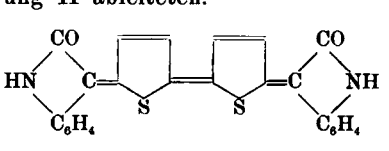
[1]) G. 45, II. 385 (1915).

Die Konstitution der Pyrrolblaufarbstoffe;

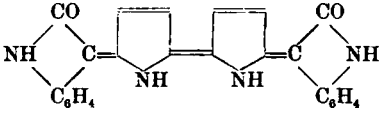
von *Wilhelm Steinkopf* und *Helmut Wilhelm*.

Nachdem wir vor kurzem[1]) die Konstitution der Indophenine im Sinne der von Schlenk und Blum[2]) bzw. Heller[3]) für das Isatin-[thiophen]-indophenin aufgestellten Formel I durch Synthese und Abbau zu Derivaten des 2,2'-Dithienyls bewiesen haben, lag es nahe, daran zu denken, daß die Körper vom Typus des Pyrrolblaus bei der analogen Darstellung aus Pyrrolen, Isatin und einem Kondensationsmittel, der gleichen blauen Farbe, der ganz ähnlichen Schwerlöslichkeit und schließlich auch der Analogie in der Konstitution des Thiophens und Pyrrols selbst analog den Indopheninen konstituiert sein könnten, also sich von einem allerdings unbekannten 2,2'-Dipyrryl entsprechend der Formulierung II ableiteten.

I



II



Gegen eine solche Auffassung glaubt Pratesi[4]) sich aus folgenden Gründen wenden zu müssen:

1. N-substituierte Pyrrole geben kein Pyrrolblau.

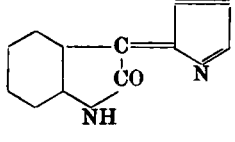
2. Pyrrolblaufarbstoffe werden zwar durch Zink in Eisessig entfärbt, aber durch Luft nicht regeneriert, sind also keine Küpenfarbstoffe wie die Indophenine.

---

[1]) Steinkopf u. Hauske, A. **541**, 238 (1939).
[2]) A. **433**, 95 (1923).
[3]) Z. Ang. **37**, 1017 (1924).
[4]) A. **504**, 258 (1933).

3. Pyrrolblaufarbstoffe lassen sich nicht acetylieren. Es ist also keine NH-Gruppe vorhanden.

4. 2,5- und 2,3,4,5-alkylsubstituierte Pyrrole geben keine Farbstoffe, wohl aber solche, die in 3,4-, 2,3- und 2,3,4-Stellung alkyliert sind. Besonders die Tatsache der Blaubildung aus Kryptopyrrol spricht nach Pratesi völlig gegen Formel II. Da aber das Kryptopyrrolblau in seiner Absorption durchaus den übrigen Blaus entspricht, müssen alle analog konstituiert sein, und zwar schlägt Pratesi die Formel III vor.

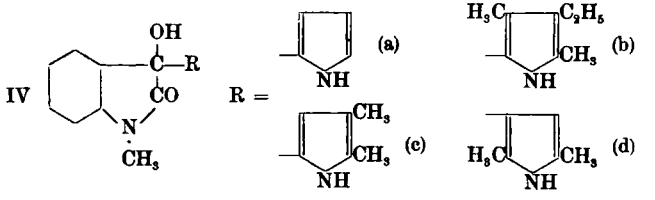
III 

Gegen diese Formel haben wir schon früher[1]) geltend gemacht, daß die Molekulargewichtsbestimmung des Isatin-N-essigester-pyrrolblaus und -kryptopyrrolblaus die doppelte Molekulargröße ergibt. Pratesi hat dies später[2]) ohne jeden Beweis als Assoziationserscheinung erklärt. Wir haben in dieser Arbeit mit dem bisher unbekannten *N-Methyl-isatin-kryptopyrrolblau* die Bestimmung neu durchgeführt und wieder den doppelten Wert erhalten, so daß jetzt Molekulargewichtsbestimmungen an 3 Farbstoffen in 6 Lösungsmitteln nach der ebullioskopischen und kryoskopischen Methode bei den verschiedensten Konzentrationen vorliegen. Es würde doch wohl bedeuten, der Molekulargewichtsbestimmung jeden wissenschaftlichen Wert abzusprechen, wenn man hier trotzdem noch von Assoziation sprechen will, die zudem stets genau zum doppelten Mol.-Gewicht führen soll. *Pyrrolfarbstoffe entstehen also wie Indophenine aus 2 Mol eines Pyrrols mit 2 Mol eines Isatins unter Austritt von 2 Mol Wasser.*

Nach V. Meyer[3]) reagiert Isatin mit Pyrrol schon in wäßriger Lösung unter Bildung eines farblosen, krystallinen,

[1]) Steinkopf u. Wilhelm, B. **70**, 2233 (1937).
[2]) Giorn. di Biolog. Industr. VII, **5**, 1 (1937).
[3]) B. **16**, 2974 (1883); **17**, 1034 (1884).

nicht näher untersuchten Körpers. Wir erhielten mit N-Methylisatin — das wir hier und in fast allen folgenden Versuchen anwandten, um das N-Wasserstoffatom des Isatins zu blockieren und Reaktionen damit auszuschließen — in guter Ausbeute einen Körper der Formel $C_{13}H_{12}O_2N_2$, der also durch Addition der Komponenten entstanden war und sich auch durch Umsatz von Pyrrylmagnesiumbromid mit Methylisatin erhalten ließ. Demnach muß *1-Methyl-3-[2-pyrryl]-dioxindol* (IVa) vorliegen, da Isatin mit Grignardverbindungen stets mit der β-ständigen Carbonylgruppe reagiert[1]), und da beim Umsatz von Pyrrylmagnesiumhaloiden zur Hauptsache stets α-substituierte Pyrrole entstehen.



Die Hydroxylgruppe ließ sich darin mit Diazomethan nicht nachweisen; indessen ist auch beim Phenyldioxindol eine Reaktionsträgheit derselben nachgewiesen worden[1]). Dort gelingt die Methylierung mit Dimethylsulfat; bei dem Methyl-pyrryl-dioxindol tritt aber damit ebenso wie beim Versuch der Acetylierung oder Benzoylierung sofort Bildung eines blauen Farbstoffes auf.

Über die Grignardverbindungen wurden weiter dargestellt: *1-Methyl-3-[2-kryptopyrryl]-dioxindol* (IVb), *1-Methyl-3-[2-(4,5-dimethylpyrryl)]-dioxindol* (IVc) und *1-Methyl-3-[3-(2,5-dimethylpyrryl)]-dioxindol* (IVd)[2]).

Letzteres gab weder beim Erhitzen noch in saurem Medium Blaufärbung entsprechend dem Verhalten des

---

[1]) Kohn u. Ostersetzer, M. **31**, 749 (1910); **32**, 906 (1911); **34**, 1741 (1913).

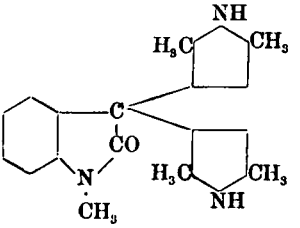
[2]) Dabei arbeitet man in Äther. In Benzol erhält man infolge der höheren Temperatur die Farbstoffe, allerdings in schlechter Ausbeute.

2,5-Dimethylpyrrols. Die übrigen ließen sich in Alkohol mit Eisessig in blaue Farbstoffe überführen. Diese erwiesen sich nach Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit den direkt aus Methylisatin und den entsprechenden Pyrrolen in Alkohol-Eisessig dargestellen Pyrrolblaufarbstoffen, die unter diesen Bedingungen, wie schon früher beobachtet[1]), in reiner, krystalliner Form erhalten wurden.

Dies beweist, daß die Pyrrolblaubildung analog der Bildung der Indophenine[2]) *über die 3-[2-Pyrryl]-dioxindole verläuft.*

Beim Arbeiten mit erheblichem Überschuß an Grignardkörper erhält man aus 2,5-Dimethylpyrrol und Isatin *3,3-Di-[3-(2,5-dimethylpyrryl)]-oxindol*, (V), während das analoge *1-Methyl-3,3 di-[3-indolyl]-oxindol* als Nebenprodukt beim Umsatz von grignardiertem Indol mit Methylisatin entsteht (vgl. unten). Beides sind farblose Körper, wie sie schon früher aus Phenylmagnesiumbromid und Methylisatin[3]) bzw. durch Kondensation von trisubstituierten Pyrrolen mit Isatin erhalten wurden[4]).

V



Ein Körper analoger Zusammensetzung, aber in Form permanganatfarbener Krystalle und violetter Lösungsfarbe, entsteht neben dem Pyrrolblau aus grignardiertem Kryptopyrrol und Methylisatin in siedendem Benzol. Er bildet mit 1 Mol Chlorwasserstoff eine lockere, rötlich-gelbe Additionsverbindung. Seine Konstitution wurde nicht aufgeklärt.

Pratesi hatte bei Reduktionsversuchen mit Zink in Eisessig zwar entfärbte Lösungen, aber keine reoxydablen Küpen erhalten. Bei der Schwerlöslichkeit der damals bekannten Pyrrolblaufarbstoffe scheint es erklärlich, daß zu

[1]) Steinkopf u. Wilhelm, a. a. O.
[2]) Steinkopf u. Hanske, a. a. O.
[3]) Kohn u. Ostersetzer, a. a. O.
[4]) H. Fischer u. Goldberger, Diss. des letzteren, Wien 1921.

deren Entfärbung so lange gekocht werden mußte, daß die Reduktion weiter ging als erwünscht. Da die N-Methylisatin-pyrrolblaufarbstoffe erheblich größe Löslichkeit besitzen, konnten beim Reduzieren in Pyridin-Acetanhydrid mit Zinkstaub unter bestimmten Bedingungen Küpen erhalten werden, die beim Hineinfiltrieren in Wasser beim N-Methylisatin-kryptopyrrolblau und N-Methylisatin-2,3-dimethylpyrrolblau die Farbstoffe glatt regenerierten. *Pyrrolblaufarbstoffe sind also verküpbar.*

Wurde das Verfahren auf N-Methylisatin-pyrrolblau, -opsopyrrolblau und auf N-Essigesterisatin-pyrrolblau[1]) angewandt, so bildeten sich zwar auch Farbstoffe zurück, dieselben waren aber etwas löslicher mit einem schwachen Stich ins Rote. Die Schmelzpunkte waren praktisch dieselben wie die der Ausgangsfarbstoffe, Mischschmelzpunkte ergaben keine Depression[2]), die Analysen zeigten aber, daß der Gehalt an C und N gesunken war.

Man könnte dabei an die Entstehung sauerstoffreicherer Farbstoffe denken, wie sie von Liebermann[3]) als Pyrrolblaufarbstoffe vom Typ A beschrieben worden sind. Da wir aber bei der Darstellung aller unserer Farbstoffe diesem Typ niemals begegnet sind, die früher als solche bezeichneten nicht krystallisiert und nur durch Auskochen gereinigt waren, die Analysen oft auch nur sehr annähernd stimmen, hegen wir an deren Existenz berechtigte Zweifel. Für unseren Fall stimmte außerdem das Verhältnis von C:N nicht auf eine einfache Oxydation.

Es muß also teilweise Acetylierung eingetreten sein, wobei die Analysenwerte zwischen denen der Ausgangsfarbstoffe und der Monoacetylprodukte lagen oder mit diesen übereinstimmten. Aus Eisessig ließen sich die Körper umkrystallisieren, ohne daß sich praktisch ihre Zusammensetzung änderte. Krystallisiert man aber das Umküpungsprodukt des 1-Methylisatin-pyrrolblaus aus Pyridin unter längerem Kochen um, so resultiert wieder der reine Farb-

[1]) Steinkopf u. Wilhelm, a. a. O.

[2]) Über die beschränkte Anwendbarkeit der Mischschmelzpunktsmethode: Steinkopf u. Köhler, A. 532, 250 (1937).

[3]) Liebermann u. Häse, B. 38, 2847 (1905); Liebermann u. Krauss, B. 40, 2492 (1907).

stoff, indem der Acetylrest durch das Pyridin verseifend entfernt wird.

Die Acetylierung kann dabei nur an der NH-Gruppe des Pyrrolringes eintreten, da ja der Isatinstickstoff durch die Methylgruppe blockiert ist. Pratesi hat vergebens die direkte Acetylierung des Opsopyrrolblaus durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat versucht[1]). Diese ist auch uns auf keine Weise gelungen. Offenbar erfolgt die Acetylierung der Küpen wesentlich leichter. Der Grad der Acetylierung war bei verschiedenen Ansätzen je nach den Bedingungen verschieden, doch ließ sich im besten Falle ein Produkt erhalten, das die Analysenwerte eines einfach acetylierten Farbstoffs zeigte. Wahrscheinlich wird bei dem Einfiltrieren der Küpe in Wasser, das dabei nicht zu umgehen ist, der Acetylkörper teilweise wieder verseift. Immerhin zeigen die Versuche mit aller Deutlichkeit, *daß Pyrrolblaufarbstoffe aus Pyrrolen mit freien α-Stellungen acetylierbar sind.*

Wir wollten analog dem Vorgehen beim Indophenin durch Abbau weitere Einblicke in die Konstitution des Pyrrolblaus erhalten. Dazu wären aber, um zu einfachen Abbauprodukten zu kommen, solche Farbstoffe erforderlich gewesen, die durch Kondensation von Pyrrolen mit einfachen Kupplungskomponenten, etwa Benzil oder Phenylglyoxylsäure, entstanden wären. Zwar geben diese nach V. Meyer[2]) mit Pyrrol Farbstoffe, die aber nie isoliert worden sind und auch von uns weder direkt aus den Komponenten noch über die Pyrrylmagnesiumhaloide gefaßt werden konnten. Wenn diese überhaupt entstanden, so zerfielen sie so leicht wieder in die Bestandteile, daß sie nicht zu isolieren waren.

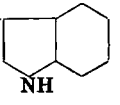
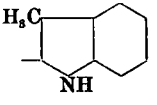
Aus grignardiertem Indol und 3-Methylindol konnten mit Benzil Additionsverbindungen erhalten werden, denen

---

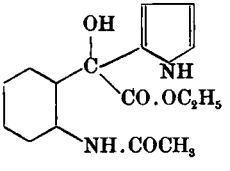
[1]) Liebermann u. Häse, a. a. O., haben das Pyrrolblau mit viel Pyridin-Acetanhydrid in *Acetylisatin-pyrrolblau* überführen können, das Liebermann u. Krauss, a. a. O., aus den Komponenten nicht erhalten konnten. Letzteres ist uns in siedendem Eisessig glatt gelungen.

[2]) a. a. O.

wir aus Analogiegründen die Formeln eines ms-[*3-Indolyl*]-*benzoins* (VIa) bzw. ms-[*2-(3-Methylindolyl*)]-*benzoins* (VIb) zuschreiben. Aber auch diese sind sehr labil; sie zerfallen bei Zimmertemperatur langsam, beim Kochen in verdünntem Alkohol oder beim Erhitzen i. V. sofort in die Komponenten.

VI $C_6H_5.\overset{\overset{OH}{|}}{C}.R$ (R = ) (a)  (b)
$C_6H_5.CO$

Daß dagegen der aus N-Acetylisatinsäure-äthylester und Pyrrylmagnesiumjodid allerdings in sehr schlechter Ausbeute erhältliche *o-Acetylamino-α[2-pyrryl]-mandelsäure-äthylester* (VII) ähnlich

VII 

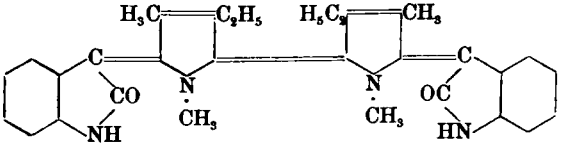
beständig ist wie die obigen Dioxindolderivate, hängt vielleicht wie im Isatin mit der Anwesenheit der zur reagierenden CO-Gruppe o-ständigen Aminogruppe zusammen.

Molekulargewicht und Acetylierbarkeit des Pyrrolblaus sprechen eindeutig gegen die Formel III. Die alte Formel von Liebermann und Krauss[1]) erklärt die Farbe ebensowenig, wie es die analoge Indopheninformel tat. Dagegen spricht die den Indopheninen analoge Bildung über die Dioxindole im Verein mit den analogen Eigenschaften — Farbe, Verküpbarkeit, Schwerlöslichkeit — durchaus für Formel II. Lediglich die Tatsache, daß auch 2,3-Dimethylpyrrol und vor allem Kryptopyrrol Farbstoffe geben, scheint ihr zu widersprechen.

Diese beiden Farbstoffe sind aber, wie oben gezeigt wurde, nicht acetylierbar, enthalten also am Pyrrolstickstoff keinen Wasserstoff. Das zwingt zu der Annahme, daß bei ihnen eine Wanderung der α-ständigen Methylgruppen an

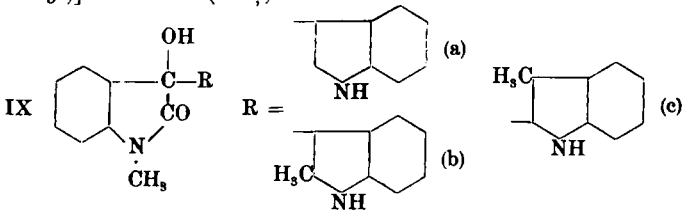
[1]) a. a. O.

den Stickstoff eingetreten ist, so daß dann dem Kryptopyrrolblau die Formel VIII zukommen müßte.

VIII 

Wanderungen von Methylgruppen erfolgen auch in anderen Fällen leicht, und sie sind hier bei dem durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem primär entstehenden Dioxindol sich bildenden Radikal wahrscheinlich durch die besonderen Bindungsverhältnisse erleichtert.

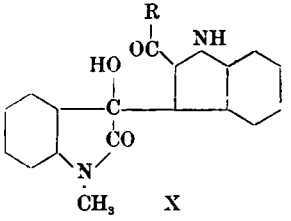
Ein indirekter Beweis dafür liegt in Folgendem: Grignardiertes Indol sowie 2- und 3-Methylindol bilden mit N-Methylisatin *1-Methyl-3-[3-indolyl]-dioxindol* (IX a) und *1-Methyl-3-[3-(2-methylindolyl)]-* (IX b) bzw. *-[2-(3-methylindolyl)]-dioxindol* (IX c).

IX 

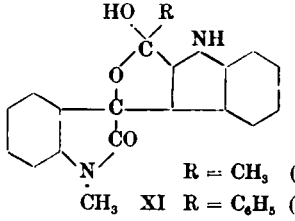
Alle drei bilden keine Farbstoffe. Das ist besonders bei dem letzten wichtig, weil hier wie beim Kryptopyrrol ein besonderer Fall eines α, β, β'-trisubstituierten Pyrrols vorliegt, bei dem aber eine der Methylwanderung beim Kryptopyrrol analoge Wanderung ausgeschlossen ist. Es erklärt sich aus dem Verhalten dieser Indolyldioxindole die Tatsache, daß Indole zur Blaubildung nicht fähig sind. Bestände die Pratesische Formel III zu Recht, so wäre diese Tatsache nicht einzusehen. Übrigens geben auch Pyrrole mit anderen größeren und daher nicht wanderungsfähigen Gruppen in α-Stellung, wie α-Acetylpyrrol und α-Pyrrolcarbonsäureamid, keine Pyrrolblaufarbstoffe.

Während die schwach gelblichen Körper IX b und c aus Acetanhydrid auch nach längerem Sieden unverändert

auskrystallisieren, gab das farblose IX a dabei eine intensiv orange gefärbte Verbindung, die auch mit Acetylchlorid entstand und sich vom Ausgangsmaterial durch die Anwesenheit einer Acetylgruppe unterschied. Ebenso bildet Benzoylchlorid eine Monobenzoylverbindung von der Farbe des Isatins. Färbung und starke Erhöhung der Schmelzpunkte sprechen gegen die Annahme einer einfachen Acylierung. Immerhin muß die OH-Gruppe an der Reaktion beteiligt sein, denn das aus dem Dioxindol mit Jodwasserstoff erhältliche *1-Methyl-3-[3-indolyl]-oxindol* reagiert mit Acetanhydrid nicht. Wir nehmen an, daß die Acetyl- bzw. Benzoylgruppe — vermutlich über das N-Derivat — in die α-Stellung des Indolrestes eintritt. Das so entstehende 1-Methyl-3-[3-(2-acylindolyl)]-dioxindol X vermag als 1,4-Ketonalkohol eine Lactonform zu bilden unter Übergang in das *α-Oxy-α-methyl-(bzw. phenyl)-α', α'-[N-methyl-phenylen-carbaminyl]-β, β'-[α, β-indolo]-α, α'-dihydrofuran* XI.



X



XI R = CH_3 (a) R = C_6H_5 (b)

Die hier angenommene Pyrrolblauformel wird durch die Auffindung einer zweiten Gruppe gefärbter Kondensationsprodukte des Isatins mit Pyrrolen mit freien α-Stellungen, die eine ganz ähnliche Struktur haben müssen, in gewissem Grade bestätigt.

Nach Pratesi[1]) entsteht bei der Darstellung des Opsopyrrolblaus auch ein leichter löslicher, violetter Körper, angeblich von der Zusammensetzung 2 Isatin + 1 Opsopyrrol — 2 Wasser, über dessen Konstitution nichts gesagt wird. Der analoge Körper bildet sich bei der Umsetzung von Opsopyrrol mit N-Methylisatin als Nachfällung bei längerem

[1]) A. **504**, 258 (1933).

Stehen der Kondensationsmutterlauge. Die Analyse zeigt jedoch, daß er aus 2 Isatin + 1 Opsopyrrol — 2 OH entstanden ist[1]). Ein analoges Produkt ließ sich auch beim Umsatz von Pyrrol selbst mit N-Methylisatin isolieren. Man darf annehmen, daß das Pyrrol-dioxindol z. T. mit einem weiteren Mol Methylisatin unter Bildung von 2,5-Di-[1-methyl-dioxindolyl-3]-pyrrol reagiert, dessen beide locker sitzende Hydroxylgruppen unter dem Einfluß überschüssigen, bekanntlich leicht oxydablen Pyrrols allmählich entfernt werden unter Bildung von *2,5-Pyrrolenylen-di-[3-(1-methylisatin)]* (XII a), bzw. beim Opsopyrrol zum *2,5-[3-Methyl-4-äthyl-pyrrolenylen]-di-[3-(1-methylisatin)]* (XII b).

XII

R und R′ = H (a)
R = CH_3; R′ = C_2H_5 (b)

Beide Körper schmelzen tiefer als die Pyrrolblaufarbstoffe und sind infolge der Verkürzung des Systems konjugierter Doppelbindungen nach Rotviolett aufgehellt.

Indophenine und Pyrrolfarbstoffe gehören also zu der gleichen Körperklasse, wobei man Thiophen-indophenine und Pyrrol-indophenine zu unterscheiden hätte. Man sollte die Analogie im Bau auch in der Bezeichnung der einzelnen Vertreter zum Ausdruck bringen. Legt man dabei die von Steinkopf und Hanske[2]) vorgeschlagene Nomenklatur zugrunde, so wäre das einfache Pyrrolblau als *Isatin-[pyrrol]-indophenin*, das aus N-Methylisatin und Kryptopyrrol erhaltene als *N-Methylisatin-[kryptopyrrol]-indophenin* und die übrigen entsprechend zu bezeichnen.

Versuche, über die entsprechenden tertiären Alkohole zu Furanblaufarbstoffen (Isatin-[furan]-indopheninen) zu kommen, haben bisher keinen Erfolg gezeitigt.

---

[1]) Die Analysenwerte von Pratesi stimmen für seine Theorie schlecht, bei Annahme der Abspaltung von 2 OH aber fast theoretisch.

[2]) a. a. O.

Versuche.

N-Methylisatin.

Unter Abänderung der Vorschrift von Kohn und Ostersetzer[1]) werden zu 30 g in 275 ccm Wasser suspendiertem, fein gepulverten Isatin und 55 g Dimethylsulfat 300 ccm 15-proc. Kalilauge in dem Maße unter kräftigem Schütteln allmählich zugegeben, wie die dabei auftretende Violettfärbung verschwindet. Aus der filtrierten Lösung wird das Methylisatin durch Ansäuern gefällt und aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 17,5 g; Schmelzp. 132°. In Kalilauge rein gelb löslich, also isatinfrei.

N-Acetyl-isatinsäure-äthylester.

61 g N-acetyl-isatinsaures Silber, aus dem Kaliumsalz durch Umsatz mit Silbernitrat dargestellt, werden in 180 ccm Jodäthyl 1 Stunde gekocht. Man saugt ab, wäscht mit Äther und destilliert aus dem Filtrat Äther und Jodäthyl ab. Zurückbleibendes Öl erstarrt. Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 10 Teilen Benzin (Siedep. 50—60°) + 1 Teil Petroläther 65°. Ausbeute etwa 70 Proc. d. Th.

21,24 mg Subst.: 47,67 mg CO_2; 10,54 mg H_2O. — 19,32 mg Subst.: 1,024 ccm N (22°; 754 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$	Ber.	C 61,28	H 5,53	N 5,96
	Gef.	„ 61,21	„ 5,55	„ 6,03.

1-Methyl-3-[2-pyrryl]-dioxindol, IVa.

Eine Pyrryl-magnesiumbromid-Lösung aus 1,7 g Magnesium, 8 g Bromäthyl, 20 ccm Äther und 4,8 g Pyrrol in 25 ccm Äther wird in 10 Minuten zu der Suspension von 9,5 g fein gepulvertem N-Methylisatin in 250 ccm Äther gegeben. Nach 15 Minuten Sieden zersetzt man die gelbbraune Grignardverbindung mit 150 ccm kaltgesättigter Chlorammoniumlösung, trennt die Ätherschicht ab, filtriert, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat. Der Äther wird bis 50 ccm abdestilliert, dann filtriert und völlig vertrieben. Öliger Rückstand erstarrt im Eisschrank. Mit wenig Äther waschen, reinigen durch Lösen in 20 ccm Aceton und Zugabe von je 60 ccm Äther und Petroläther in der Wärme. Weiße Nadeln; Schmelzpunkt nach 3-maliger Reinigung 158°.

[1]) M. 37, 30 (1916).

19,10 mg Subst.: 47,86 mg CO_2; 9,00 mg H_2O. — 20,32 mg Subst.: 2,148 ccm N (19,5°; 751 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 68,42	H 5,26	N 12,28
	Gef.	„ 68,34	„ 5,27	„ 12,09.

Derselbe Körper entsteht durch 12-stündiges Stehenlassen der bei 50° mit 3 ccm Pyrrol versetzten Lösung von 5 g Methylisatin in 3 Liter Wasser bei Zimmertemperatur. Man sättigt mit Kochsalz, äthert aus, destilliert den Äther ab, bis Ausscheidung beginnt, die durch Stehen im Eisschrank vollständig wird. Ausbeute 4,8 g. Reinigen wie oben. Mischschmelzpunkt mit obigem Körper ohne Depression.

21,80 mg Subst.: 54,61 mg CO_2; 9,88 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 68,42 H 5,26 Gef. C 68,32 H 5,07.

Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich beim Schmelzen und in höher siedenden Lösungsmitteln blau.

1-Methyl-3-[2-kryptopyrryl]-dioxindol, IVb.

3,6 g Kryptopyrrol in 15 ccm Äther werden mit 0,75 g Magnesium und 3,3 g Bromäthyl in 10 ccm Äther grignardiert und zu 4,5 g Methylisatin in 100 ccm siedendem Äther getropft. Nach 10 Minuten Sieden mit Ammonchloridlösung zersetzen, Ätherschicht 2-mal mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser waschen, $^2/_3$ abdestillieren; in Eis-Kochsalz fallen dann 1,65 g schwach gelber Nadeln, die aus 30 ccm Benzol krystallisiert werden. Schmelzp. 158° unter Verfärbung nach Blau.

17,40 mg Subst.: 45,96 mg CO_2; 11,26 mg H_2O. — 22,33 mg Subst.: 1,960 ccm N (22,5°; 749 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$	Ber.	C 71,83	H 7,04	N 9,86
	Gef.	„ 72,04	„ 7,24	„ 9,90.

Löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Benzol.

Setzt man die wie oben erhaltene Grignardlösung aus 4,5 g Kryptopyrrol mit 5 g Methylisatin in 180 ccm siedendem, thiophenfreiem Benzol um, so wird die anfangs hellbraune Fällung rotviolett und blaugrün. Zersetzt man nach 20 Minuten langem Sieden, so hinterläßt das Benzol nach fast völligem Abtreiben eine Schmiere, aus der wenig Äther 0,4 g rotbraune Nadeln abscheidet, die beim Auskochen mit 150 ccm Alkohol 0,14 g Rückstand hinterlassen, der, aus 20 ccm Pyridin krystallisiert, *N-Methylisatin-[kryptopyrrol]-indophenin* in grüngoldenen Nadeln vom Schmelz- und Mischschmelzp. 305° (vgl. unten) gibt.

16,86 mg Subst.: 47,53 mg CO_2; 10,06 mg H_2O.

$C_{34}H_{36}O_2N_4$ Ber. C 76,69 H 6,77 Gef. C 76,89 H 6,68.

Aus der Alkohollösung scheiden sich 0,12 dunkelbraune, glänzende Nadeln ab. Schmelzpunkt nach Krystallisieren aus Alkohol 202—205°.

Der Analyse nach liegt eine Verbindung aus 1 Methylisatin + 2 Kryptopyrrol − 1 H_2O vor.

21,83 mg Subst.: 61,71 mg CO_2, 14,52 mg H_2O. — 20,77 mg Subst.: 1,972 ccm N (20°; 743 mm).

$C_{25}H_{31}ON_3$	Ber.	C 77,12	H 7,97	N 10,80
	Gef.	„ 77,10	„ 7,44	„ 10,72.

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat: Lösen in wenig Äther, raschen Strom von Chlorwasserstoff einleiten. Die ausfallenden rotgelben Krystalle rasch absaugen und im Vakuum über Kali trocknen. Gibt beim Erwärmen den Chlorwasserstoff ab unter Violettfärbung.

18,86 mg Subst.: 48,90 mg CO_2, 12,25 mg H_2O.

$C_{25}H_{31}ON_3.HCl$ Ber. C 70,51 H 7,52 Gef. C 70,71 H 7,27.

1-Methyl-3-[2-(4,5-dimethylpyrryl)]-dioxindol, IVc.

Aus 3,2 g 2,3-Dimethylpyrrol in 15 ccm Äther, 0,81 g Magnesium und 4 g Bromäthyl in 10 ccm Äther wie bei IVa mit 5 g N-Methylisatin in 100 ccm Äther. Äther bis auf 20 ccm einengen, das über Nacht im Eisschrank ausgeschiedene Pulver 3-mal aus je 40 ccm Benzol krystallisieren. Blättchen, die sich allmählich gelblich färben. Von 155° an tritt Blaufärbung und dann Sinterung ein. Kein scharfer Schmelzpunkt.

20,07 mg Subst.: 51,94 mg CO_2, 11,32 mg H_2O. — 17,27 mg Subst.: 1,660 ccm N (21,5°, 751,5 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 70,27	H 6,30	N 10,94
	Gef.	„ 70,58	„ 6,31	„ 10,92.

Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol; in heißem Eisessig Blaufärbung.

1-Methyl-3-[3-(2,5-dimethylpyrryl)]-dioxindol, IVd.

Wie oben aus 5,7 g 2,5-Dimethylpyrrol in 20 ccm Äther, 1,5 g Magnesium und 6,6 g Bromäthyl in 15 ccm Äther. Dies zu 9,7 g N-Methylisatin in 120 ccm siedendem Benzol. Nach dem Zersetzen und Trennen Benzollösung heiß filtrieren. Aus dem Auskrystallisierenden wird Methylisatin mit 20 ccm 10-proc. Kalilauge herausgelöst. Darin Unlösliches (2,8 g) wird erst aus 150 ccm Essigester, dann aus 170 ccm Benzol krystallisiert. Schwach gelbliche Stäbchen; Schmelzp. 212—214°.

21,06 mg Subst.: 54,05 mg CO_2, 12,10 mg H_2O. — 21,22 mg Subst.: 2,002 ccm N (20,5°, 755,5 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 70,27	H 6,30	N 10,94
	Gef.	„ 70,00	„ 6,43	„ 10,84.

Löslich wie IVc, doch in Eisessig ohne Blaufärbung.

3,3-Di-[3-(2,5-dimethylpyrryl)]-oxindol, V.

Aus 4,8 g 2,5-Dimethylpyrrol, 0,6 g Magnesium, 6 g Bromäthyl und 10 ccm Äther, die zur Lösung von 1,5 g Isatin in 350 ccm siedendem Benzol gegeben werden. Nach 15 Minuten Kochen wie oben zersetzen, Benzolschicht filtrieren und bis 50 ccm einengen, mit Petroläther 1,3 g hellbraune Substanz ausfällen und aus 3 ccm Methylalkohol krystallisieren. 0,37 g. Schmelzp. 249° (Zers.).

21,95 mg Subst.: 60,47 mg CO_2, 12,96 mg H_2O. — 20,04 mg Subst. 2,281 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{20}H_{21}ON_3$	Ber.	C 75,24	H 6,58	N 13,17
	Gef.	„ 75,14	„ 6,61	„ 12,81.

Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Pyridin.

1-Methyl-3-[3-indolyl]-dioxindol IXa und 1-Methyl-3,3-di-[3-indolyl]-oxindol.

Wie oben aus 23,5 g Indol in 70 ccm Äther, die mit 5 g Magnesium, 30 g Bromäthyl und 40 ccm Äther grignardiert und zur Lösung von 23 g N-Methylisatin in 470 ccm Benzol getropft werden. Nach 20 Minuten Sieden zersetzen. Beim Abkühlen der Benzolschicht scheiden sich kleine, schwach rötliche Krystalle aus (A). Nach dem Abdestillieren der Hälfte des Benzols fällt ein weißer Niederschlag, der heiß abfiltriert wird (B); dessen Filtrat gibt beim Abkühlen C. B ist fast reines Oxindol. A + C werden mit Äther extrahiert. Aus dem Äther krystallisiert das Dioxindol aus; es wird auf gleiche Weise gereinigt. Schmelzp. 171—174°. Ausbeute 19 g.

22,03 mg Subst.: 59,24 mg CO_2, 10,20 mg H_2O. — 23,70 mg Subst.: 2,100 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 73,34	H 5,07	N 10,07
	Gef.	„ 73,34	„ 5,18	„ 10,09.

Löslichkeit wie die von IVd.

B und der in Äther unlösliche Teil von A + C geben aus 1 Liter 50-proc. Alkohol 4,5 g Blättchen des Oxindols vom Schmelzp. 292—293°.

16,16 mg Subst.: 47,07 mg CO_2, 7,45 mg H_2O. — 22,04 mg Subst.: 2,182 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{25}H_{19}ON_3$	Ber.	C 79,58	H 5,04	N 11,14
	Gef.	„ 79,44	„ 5,16	„ 11,14.

α-Oxy-α-methyl-α′,α′-[N-methyl-phenylen-carbaminyl]-β,β′-[α,β-indolo]-α,α′-dihydrofuran, XIa.

1 g des Indolyl-dioxindols in 30 ccm Acetanhydrid und 30 ccm Eisessig 20 Minuten auf 120° erhitzen; die rotbraune Lösung gießt man in 600 ccm siedendes Wasser. Oder man kocht 1 g in 10 ccm Aceton + 3 ccm Acetylchlorid + 5 ccm Pyridin + 5 ccm Wasser auf und setzt heißes Wasser bis zur Trübung zu. Den orangen Niederschlag krystallisiert man aus Acetanhydrid oder Nitromethan um. Isatinähnlich gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 240° (Zers.).

21,12 mg Subst.: 55,29 mg CO_2, 9,72 mg H_2O. — 16,91 mg Subst.: 1,322 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 71,22	H 5,03	N 8,75
	Gef.	„ 71,40	„ 5,15	„ 8,87.

Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin.

Das analoge *Phenylderivat* (XI b) entsteht bei 10 Minuten langem Sieden von 1 g des Dioxindols in 10 ccm Aceton unter Zugabe von 3 ccm Benzoylchlorid und 5 ccm Pyridin. Man treibt Flüchtiges mit Wasserdampf ab, gießt überstehendes Wasser von restierender roter Masse ab und versetzt diese mit 10 ccm Aceton: 0,25 g oranger Nädelchen. Reinigen durch Lösen in 4 ccm Pyridin und Zugabe von 150 ccm heißem Alkohol. Nadeln. Schmelzp. unscharf bei 240° (Zers.).

22,77 mg Subst.: 63,16 mg CO_2, 9,70 mg H_2O. — 17,54 mg Subst.: 1,130 ccm N (18,5°, 753 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_2$	Ber.	C 75,39	H 4,71	N 7,33
	Gef.	„ 75,65	„ 4,77	„ 7,41.

1-Methyl-3-[3-indolyl]-oxindol.

Zur Lösung von 3 g Indolyl-oxindol in 60 ccm Eisessig bei 50° gibt man 50 ccm mit Jodwasserstoff gesättigten Eisessig, kocht kurz auf, gießt in 500 ccm etwas Natriumbisulfit enthaltendes Wasser, nimmt die gelbe Fällung in Äther auf, wäscht diesen mit Wasser, verdünntem Alkali und nochmals mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Der Ätherverdampfrückstand wird mit wenig Aceton und Äther versetzt und durch Kratzen zur Krystallisation gebracht. 1,7 g. Aus 120 ccm Benzol + 240 ccm Benzin

(Siedep. 80—90°) derbe, fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 169—170°.

18,38 mg Subst.: 52,70 mg CO_2, 8,84 mg H_2O. — 18,97 mg Subst.: 1,759 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$	Ber.	C 77,86	H 5,34	N 10,69
	Gef.	„ 78,20	„ 5,38	„ 10,65.

Löslichkeit wie bei den vorigen. Krystallisiert aus Acetanhydrid auch bei langem Kochen unverändert aus.

1-Methyl-3-[3-(2-methylindolyl)]-dioxindol, IXb.

Wie bei IXa aus 5 g 2-Methylindol in 25 ccm Äther und 1,1 g Magnesium, 6 g Bromäthyl in 20 ccm Äther mit der siedenden Lösung von 5 g N-Methylisatin in 200 ccm Benzol. Nach Zersetzen mit 150 ccm Chlorammoniumlösung wird die Benzollösung filtriert. Beim Abkühlen fallen 2,5 g, beim Einengen auf 50 ccm weitere 3,5 g gelblicher Krystalle. Aus 50-proc. Alkohol krystallisieren. Schmelzpunkt unter allmählichem Erweichen bei 207—216°.

21,19 mg Subst.: 57,60 mg CO_2, 10,51 mg H_2O. — 20,38 mg Subst.: 1,698 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 73,94	H 5,52	N 9,59
	Gef.	„ 74,14	„ 5,55	„ 9,51.

Löslichkeit wie die der übrigen.

1-Methyl-3-[2-(3-methylindolyl)]-dioxindol, IXc.

Wie oben aus 3-Methylindol. Benzol auf 50 ccm einengen und in den Eisschrank stellen. Sich Ausscheidendes 2-mal aus 50-proc. Alkohol mit Tierkohle krystallisieren. Schwach gelbe Blättchen; Schmelzp. 234°, vorher Verfärbung.

19,22 mg Subst.: 52,28 mg CO_2, 9,50 mg H_2O. — 18,03 mg Subst.: 1,519 ccm N (21°, 753,5 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 73,94	H 5,52	N 9,59
	Gef.	„ 74,19	„ 5,53	„ 9,62.

Löslichkeit wie oben.

ms-[3-Indolyl]-benzoin, VIa.

Die Grignardlösung aus 5 g Indol wie bei IXb wird zur Lösung von 8 g Benzil in 100 ccm Äther bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren getropft. Zersetzen, Ätherschicht filtrieren, auf 15 ccm ein-

engen. Im Eisschrank krystallisieren 3,3 g aus, die 3-mal aus Chloroform-Benzin (Siedep. 50—60°) und Tierkohle umkrystallisiert werden. Stäbchen vom Schmelzp. 114—116° (Zers.).

21,00 mg Subst.: 62,44 mg CO_2, 9,88 mg H_2O. — 19,22 mg Subst.: 0,760 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$	Ber.	C 80,70	H 5,24	N 4,28
	Gef.	„ 81,09	„ 5,26	„ 4,52.

Zerfällt langsam bei Zimmertemperatur, sofort beim Kochen in verdünntem Alkohol in die Komponenten.

ms-[2-(3-Methylindolyl)]-benzoin, VIb.

Wie bei VIa mit 3-Methylindol. Beim Zersetzen fällt der Körper sofort aus; durch Einengen des Äthers wird die Ausbeute verbessert. 8,5 g. 2-mal wie oben krystallisieren. Nädelchen vom Schmelzp. 133° (Zers.).

24,76 mg Subst.: 73,10 mg CO_2, 11,98 mg H_2O. — 26,64 mg Subst.: 0,940 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N$	Ber.	C 80,90	H 5,61	N 4,11
	Gef.	„ 80,52	„ 5,41	„ 4,01.

Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur haltbarer als VIa.

o-Acetylamino-α-[2-pyrryl]-mandelsäure-äthylester, VII.

Die Grignardlösung von 2,1 g Pyrrol wird langsam zur siedenden Lösung von 6 g acetylisatinsaurem Äthyl in 50 ccm Äther gegeben. Nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbad wird von ausgefallener Grignardverbindung abgesaugt, diese mit Äther gewaschen und mit Ammonchloridlösung unter Äther zersetzt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung wird eingedampft. Aus der verbleibenden Schmiere scheiden sich im Eisschrank allmählich 0,35 g Krystalle ab, die 2-mal aus Benzol krystallisiert werden. Nädelchen vom Schmelzp. 124°, vorher Verfärbung nach Blau.

21,02 mg Subst.: 48,70 mg CO_2, 11,34 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 63,54 H 6,00 Gef. C 63,19 H 6,04.

Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol.

N-Methylisatin-[pyrrol]-indophenin.

(N-Methylisatin-pyrrolblau.)

1. 1 g in 10 ccm Alkohol + 5 ccm Eisessig gelöstes 1-Methyl-3-[2-pyrryl]-dioxindol wird 5 Minuten zum Sieden erhitzt, dann 12 Stunden stehen gelassen. Ausgeschiedenes blaues Pulver (0,8 g) wird mit 5 ccm Chloroform ausgekocht. Rückstand wird aus 70 ccm Pyridin krystallisiert. 0,18 g bronzeglänzende Stäbchen; Schmelzp. 305°.

20,32 mg Subst.: 55,13 mg CO_2, 8,33 mg H_2O.

$C_{26}H_{20}O_2N_4$ Ber. C 74,25 H 4,80 Gef. C 74,00 H 4,86.

2. 16 g Methylisatin und 6,5 g Pyrrol werden in 80 ccm Eisessig und 160 ccm Alkohol eine Stunde auf 75° erhitzt, dann 12 Stunden stehen gelassen. Ausgeschiedenes blauschwarzes Pulver wird mit Alkohol und Äther gewaschen und mit 100 ccm Chloroform ausgekocht. Darin Unlösliches (4,8 g) wird mit 400 ccm Pyridin $^1/_2$ Stunde gekocht. Ungelöst bleiben 2,5 g wie Kupfenbronze glänzender Stäbchen, aus der Lösung scheiden sich im Eisschrank in 24 Stunden noch 1,5 g ab. Ausbeute 20 Proc. d. Th. Schmelzp. und Mischschmelzp. 305°.

19,80 mg Subst.: 54,01 mg CO_2, 8,12 mg H_2O. — 22,38 mg Subst.: 2,550 ccm N (14,7°, 751 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_4$	Ber.	C 74,25	H 4,80	N 13,36
	Gef.	„ 74,39	„ 4,59	„ 13,27.

In Pyridin und Eisessig rein blau löslich.

Die Küpe: Zur kochenden Lösung von 0,5 g Farbstoff in 140 ccm Pyridin und 45 ccm Acetanhydrid wird ohne Wärmezufuhr Zinkstaub bis zur Entfärbung gegeben, dann wird sofort in 200 ccm Wasser filtriert. Die helle Fällung löst sich wieder; unter Verfärbung über rot nach Blauviolett fallen 0,35 g grüngoldener Nädelchen, die aus 60 ccm Eisessig krystallisiert werden. Stäbchen vom Schmelzp. 300° (I).

Bei einem Versuch wurde die Küpe nach dem Abgießen vom Zink 20 Minuten im Sieden gehalten und dann wie oben aufgearbeitet (II).

I. 18,79 mg Sub.: 50,63 mg CO_2, 9,04 mg H_2O. — II. 20,09 mg Subst.: 53,52 mg CO_2, 8,86 mg H_2O. — 19,40 mg Subst.: 2,154 ccm N (23°, 746,5 mm).

$C_{28}H_{22}O_3N_4$	Ber.		C 72,70	H 4,80	N 12,12
Monoacetyl-	Gef.	I	„ 73,49	„ 5,37	
verbindung	„	II	„ 72,66	„ 4,94	„ 12,45.

Die Körper sind löslicher als das Ausgangsprodukt, die Lösungsfarbe ist schwach rotstichig.

Wird I 20 Minuten in Pyridin gekocht, so scheidet sich nach Einengen der ursprüngliche Farbstoff wieder aus. Schmelzp. 305°.

18,91 mg Subst.: 51,31 mg CO_2, 8,36 mg H_2O. — 18,74 mg Subst.: 2,236 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_4$	Ber.	C 74,25	H 4,80	N 13,36
	„	„ 74,00	„ 4,95	„ 13,38.

Kocht man 0,5 g Farbstoff in 50 ccm Eisessig, 2 ccm konz. Salzsäure und Zinnspänen bis zur schwachen Rubinfärbung, filtriert, versetzt mit 50 ccm Aceton und gibt in 100 ccm siedendes Wasser, so scheiden sich 0,35 g grüngoldener Nädelchen ab, die nach dem Krystallisieren aus Eisessig die Zusammensetzung des Monoacetylproduktes zeigen.

23,53 mg Subst.: 62,85 mg mg CO_2, 10,55 mg H_2O. — 19,88 mg Subst.: 2,210 ccm N (16,5°, 745 mm).

$C_{28}H_{22}O_3N_4$	Ber.	C 72,70	H 4,80	N 12,12
	„	„ 72,85	„ 5,02	„ 12,76.

2,5-Pyrrolenylen-di-3-[1-methylisatin], XIIa.

Die erste Mutterlauge der Methylisatin-[pyrrol]-indophenin-Darstellung nach 2 verfärbt sich bei längerem Stehen immer mehr nach Violett. Dabei scheidet sich ein Niederschlag aus, der nach 2 Tagen zumeist aus dem Pyrrolblau, nach weiteren 3 Tagen aus etwa 1 g schwarzglänzenden, tafelförmigen Krystallen besteht. Sie werden mehrmals mit heißem Essigester ausgezogen und das Lösliche nochmals daraus krystallisiert. Dunkelgrüne, glänzende Nadeln; Schmelzp. unscharf 250° (Zers.).

18,14 mg Subst.: 49,64 mg CO_2, 7,97 mg H_2O. — 17,20 mg Subst.: 1,786 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N_3$	Ber.	C 74,33	H 4,82	N 11,83
	„	„ 74,63	„ 4,92	„ 11,74.

Rotviolett löslich in Choroform, Eisessig, Pyridin. Wird durch Zinkstaub in Pyridin-Acetanhydrid leicht entfärbt.

N-Methylisatin-[2,3-dimethylpyrrol]-indophenin.

1. 0,5 g 1-Methyl-3-[2-(4,5-dimethylpyrryl)]-dioxindol in 20 ccm Eisessig-Alkohol 3 : 1 20 Minuten kochen und Ausgefallenes aus Pyridin

krystallisieren. Olivgrüne, metallische glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 345° (Zers.).

20,48 mg Subst.: 56,97 mg CO_2, 10,23 mg H_2O. — 18,25 mg Subst.: 1,830 ccm N (18,5°, 747 mm).

$C_{30}H_{28}O_2N_4$	Ber.	C 75,59	H 5,93	N 11,77
	„	„ 75,87	„ 5,59	„ 11,45.

In Pyridin und Eisessig rein blau löslich.

2. 10 g N-Methylisatin und 6 g 2,3-Dimethylpyrrol in 120 ccm Eisessig-Alkohol 3 : 1 10 Minuten kochen. Nach 20-stündigem Stehen ausgeschiedene Nadeln aus Pyridin (30 ccm auf 0,1 g) krystallisieren. Schmelzp. wie bei 1.

21,79 mg Subst.: 60,13 mg CO_2, 10,50 mg H_2O.

$C_{30}H_{28}O_2N_4$ Ber. C 75,59 H 5,93 Gef. C 75,26 H 5,39.

Wird der Farbstoff wie beim Pyrrolderivat in Pyridin-Acetanhydrid mit Zinkstaub verküpt und reoxydiert, so resultiert nach Schmelzpunkt, Farbe, Löslichkeit und Analyse reines Ausgangsmaterial.

N-Methylisatin-[kryptopyrrol]-indophenin.

(N-Methylisatin-kryptopyrrolblau.)

1. 1 g 1-Methyl-3-[2-kryptopyrryl]-dioxindol in 20 ccm Alkohol + 10 ccm Eisessig 5 Minuten kochen. Nach 12 Stunden abgeschiedenen Farbstoff aus Eisessig krystallisieren. Schmelzp. 303—305°.

22,76 mg Subst.: 64,00 mg CO_2, 13,04 mg H_2O.

$C_{34}H_{36}O_2N_4$ Ber. C 76,69 H 6,77 Gef. C 76,69 H 6,41.

2. 3 g N-Methylisatin in 60 ccm Eisessig-Alkohol 1 : 2 lösen und mit 2 g Kryptopyrrol 15 Minuten kochen. Der nach dem Erkalten in kupferfarbigen, glänzenden Blättchen ausgeschiedene Farbstoff wird aus Eisessig krystallisiert. Schmelzp. 303—305°.

18,99 mg Subst.: 53,34 mg CO_2, 10,64 mg H_2O. — Mol.-Gew. 27,58 mg, 12,94 mg, 30,52 mg Subst.: je in 4 ccm Chloroform. K 36,6. $\Delta = 0{,}032°$, 0,015°, 0,033°.

$C_{34}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 76,69	H 6,77	M 532
	„	„ 76,61	„ 6,27	„ 530, 530, 569.

Beim Umküpen wie oben resultiert der unveränderte Farbstoff.

N-Methylisatin-[opsopyrrol]-indophenin.

(N-Methylisatin-opsopyrrolblau.)

Gibt man zur Lösung von 1,8 g Methylisatin in 30 ccm Eisessig und 10 ccm Alkohol bei 85° 1,2 g Opsopyrrol und kocht kurz auf, so

färbt sich die Lösung violett, und es beginnt die Abscheidung von kupferglänzenden Nadeln. Nach 12 Stunden Stehen 1,5 g, die aus 250 ccm Pyridin umkrystallisiert werden. Schmelzp. 304°.

20,77 mg Subst.: 57,80 mg CO_2, 11,38 mg H_2O. — 20,71 mg Subst.: 2,020 ccm N (18,5°, 747,5 mm).

$C_{32}H_{32}O_2N_4$	Ber.	C 76,15	H 6,40	N 11,11
	Gef.	„ 75,90	„ 6,13	„ 11,15.

Beim Umküpen wie oben erhält man aus Eisessig kupferrote Nadeln vom Schmelzp. 303°, die Analysenzahlen zwischen dem Ausgangsprodukt und der Monoacetylverbindung geben.

18,91 mg Subst.: 52,25 mg CO_2, 10,67 mg H_2O. — 15,57 mg Subst.: 1,518 ccm N (22,5°, 749 mm).

$C_{32}H_{32}O_2N_4$	Ber.	C 76,15	H 6,40	N 11,11
$C_{34}H_{34}O_3N_4$	„	„ 74,69	„ 6,27	„ 10,26
	Gef.	„ 75,36	„ 6,31	„ 10,99.

Aus der Kondensationsmutterlauge fallen in mehreren Tagen 0,3 g violettgrauer Krystalle, die nach dem Krystallisieren aus Essigester schwarzviolette, glänzende Nadeln des *2,5-[3-Methyl-4-äthyl-pyrrolenylen]-di-3-[1-methylisatin]* (XIIb) vom Schmelzp. 211—214° bilden.

17,20 mg Subst.: 47,60 mg CO_2, 8,93 mg H_2O. — 16,70 mg Subst.: 1,512 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{25}H_{23}O_2N_3$	Ber.	C 75,53	H 5,84	N 10,58
	Gef.	„ 75,48	„ 5,81	„ 10,21.

Rotviolett löslich in Alkohol, Eisessig Chloroform. Wird von Zinkstaub in Acetanhydrid-Pyridin leicht entfärbt.

N-Acetylisatin-[pyrrol]-indophenin.

(N-Acetylisatin-pyrrolblau.)

1 g N-Acetylisatin und 1 g Pyrrol in 20 ccm Eisessig 1 Stunde kochen, nach Abkühlen Niederschlag absaugen und aus 500 ccm Pyridin krystallisieren. 0,3 g Nadeln mit braunem Metallglanz; Lösung in Pyridin ist rein blau. Bei 350° noch unverändert.

20,76 mg Subst.: 53,67 mg CO_2, 8,20 mg H_2O. — 22,56 mg Subst.: 2,320 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{28}H_{20}O_4N_4$	Ber.	C 70,59	H 4,20	N 11,76
	Gef.	„ 70,51	„ 4,42	„ 11,55.

Umküpung des N-Essigesterisatin-[pyrrol]-indophenins[1]).

0,3 g Farbstoff geben in 50 ccm Pyridin und 17 ccm Acetanhydrid + Zinkstaub eine gelbe Küpe, die in Wasser aus blauvioletter Lösung dunkelbraunes Pulver ausscheidet, das aus Eisessig grüngoldene Nadeln bildet von der Zusammensetzung einer Monoacetylverbindung des Ausgangskörper.

17,42 mg Subst.: 43,14 mg CO_2, 8,09 mg H_2O. — 19,17 mg Subst.: 1,620 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{34}H_{30}O_7N_4$	Ber.	C 67,30	H 4,99	N 9,24
	Gef.	„ 67,54	„ 5,20	„ 9,67.

[1]) Steinkopf u. Wilhelm, B. **70**, 2234 (1937).

(Abgeschlossen am 12. Januar 1941.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H. (Geschäftsführer: Senat. e. h. H. Degener), Berlin W 35, Woyrschstr. 37
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig

Das krystallisierte Calotropis-Harz.

III. Mitteilung über afrikanische Pfeilgifte[1]**;**

von *Gerhard Hesse*, *Hans Eilbracht* und *Franz Reicheneder*[2].

[Aus den chemischen Universitätslaboratorien München und Marburg.]

(Eingelaufen am 6. Dezember 1940.)

Der Milchsaft der Asclepiadacee Calotropis procera, der in eingedicktem Zustand das wichtigste Pfeilgift in weiten Teilen Zentralafrikas darstellt, enthält neben einer Reihe sehr wirksamer Herzgifte[1]) und neben Eiweißstoffen hauptsächlich eine klebrige weiße Harzmasse. Dieses Harz ist der Kleister, der die Giftstoffe an der Pfeilspitze festhält; er macht den Zusatz fremder Klebstoffe, der bei fast allen anderen Pfeilgiften erfolgt, überflüssig. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei dem Antiaris-Gift der Südsee-Inseln, das ebenfalls aus einem Milchsaft gewonnen wurde. In diesem Fall wurde das natürliche Harz von Windaus und Welsch[3]) krystallisiert erhalten und als Zimtsäureester des α-Amyrins erkannt.

Das Calotropis-Harz ist von L. Lewin[4]) abgeschieden und untersucht worden. Er erhielt es aber nur in amorphem Zustand und sprach es für ein „Alban" an, das dem Guttapercha-Alban ähnlich sein sollte. Es ist uns gelungen, dieses Harz aus Alkohol zum größten Teil krystallisiert zu erhalten. Er erwies sich als ein kompliziertes Gemisch von Triterpenestern niederer Fettsäuren. Der erste Einblick in die Zusammensetzung wurde nach der Verseifung gewonnen.

---

[1]) II. Mitt.: Hesse, Reicheneder u. Eysenbach, A. **537**, 67 (1938).

[2]) Dissertation Hans Eilbracht, Marburg 1939. (D 4.)

[3]) A. Windaus u. A. Welsch, Ar. **246**, 504 (1908).

[4]) L. Lewin, A. Pth. **71**, 142 (1913).

α-Lactucerol.

Als einzige alkoholische Komponente fanden wir das α-Lactucerol auf, das O. Hesse[1]) in unreinem Zustand aus dem Lactucarium germanicum zuerst isoliert hat und das in der Folgezeit noch häufig, besonders von Zellner[2]), in milchsaftführenden Pflanzen festgestellt worden ist. Alle diese Präparate waren jedoch nicht rein, wie aus den stark unterschiedlichen Konstanten hervorgeht. Die höchsten Schmelzpunkte und die beste Übereinstimmung mit unseren Befunden wurden neuerdings von K. H. Bauer und H. Brunner[3]) an einem Lactucerol aus Lactucarium erreicht. Fast die gleichen Werte fanden F. B. Power und H. Browning[4]) sowie J. Burrows und J. C. E. Simpson[5]) für den wichtigsten Triterpenalkohol aus dem Milchsaft des Löwenzahns (Taraxacum officinale) und der Kamille (Anthemis nobilis), den sie „Taraxasterol" nennen; er ist zweifellos mit α-Lactucerol identisch. In der folgenden Tabelle sind die Daten aus den genannten Arbeiten mit den von uns am Calotropis-Sterin gefundenen zusammengestellt:

Name	Formel	Schmp.	$[\alpha]_D$	Acetat (Schmp.)	Benzoat (Schmp.)	Lit.
α-Lactucerol	—	179°	+ 76,2°	210°	—	
	$C_{30}H_{50}O$	223–224°	+ 89°	239–240°	255–257°	2
„Taraxasterol"	$C_{29}H_{48}O$	221–222°	+ 96,3°	251–252°	232°	3
		221–222°	+ 95,9°	251–252°	240–241°	4
Calotropis-proc. Sterin	$C_{30}H_{50}O$	224,5°	+ 97,5°	252°	257°	
β-Lactucerol	$C_{30}H_{50}O$	150 bis 155°	+48,2 bis + 53,8°	etwa 285°		1
Iso-lactucerol aus α-Lactucerol	$C_{30}H_{50}O$	201°	+ 66,8°	237°	270,5°	

Hiernach ist ein Zweifel an der Identität unseres Sterins mit dem α-Lactucerol und dem „Taraxasterol" nicht mehr möglich.

[1]) A. **234**, 243 (1886); **244**, 268 (1888).
[2]) M. **47**, 681 (1926).
[3]) Ar. **276**, 605 (1938).
[4]) Soc. **101**, 2411 (1913).
[5]) Soc. **1938**, 2042.

Um die Identifizierung sicherzustellen und gleichzeitig der auf diesem Gebiet herrschenden Verwirrung zu steuern, haben wir die Reinigung unseres Sterins auf vier verschiedenen Wegen durchgeführt, nämlich:

1. durch fraktionierte Krystallisation des Verseifungsproduktes (224°),

2. durch Herstellung des reinen Benzoats und dessen Verseifung (223°),

3. durch Fraktionierung und Verseifung des Acetats (223°),

4. durch chromatographische Adsorptionsanalyse (224,5°).

Alle vier Wege führten bis auf geringe Differenzen, wie man aus den eingeklammerten Schmelzpunkten der Endprodukte ersieht, zu dem gleichen Ergebnis. Auch die Destillation im Wasserstrahlvakuum, die erst über 300° erfolgt, und die Vakuumsublimation des Acetats ändern die Konstanten der reinsten Präparate nicht mehr. Die chromatographische Reinigung machte die geringste Mühe und erwies sich auch nach Ausbeute und Reinheit des Endprodukts den anderen Methoden überlegen. Es zeigte sich nämlich, daß die störendsten Verunreinigungen von unvollständiger Verseifung bzw. Veresterung herrühren. Das Sterin und seine Ester geben hartnäckig Mischkrystalle, und nur unter großen Verlusten ist ihre Trennung durch 10—20 Krystallisationen möglich. Die Unsicherheit der Literaturangaben dürfte zum größten Teil hierin ihre Ursache haben. Bei der Adsorption aus absolut (!) ätherischer Lösung an Aluminiumoxyd werden nun aus dieser Gruppe nur die Alkohole adsorbiert, während alle uns bekannt gewordenen Ester dabei in das Filtrat gehen. Dadurch gelingt diese wichtige Trennung meist schon in einem Arbeitsgang vollständig.

Eine zweite Quelle für Unstimmigkeiten in der Literatur ist die Fähigkeit dieser Stoffe, Reste des Lösungsmittels hartnäckig festzuhalten. So gab ein exsiccatortrockenes reines Präparat unseres α-Luctucerols den Drehwert $[\alpha]_D = + 83{,}38°$, dasselbe Präparat nach dem Trocknen bei 140° gab $[\alpha]_D = + 97{,}5°$.

Iso-lactucerol.

Die Harz-Alkoholfraktion erwies sich in unserem Falle als einheitlich, wenn man vom primären Verseifungsprodukt ausging. Wir nehmen daher an, daß das α-Lactucerol der einzige native Sterinalkohol des Milchsaftes ist. Hingegen gaben Präparate, die eine Vorreinigung über das Acetat durchgemacht hatten, bei der chromatographischen Reinigung schlechtere Resultate. Die Ursache ist eine *Umlage-*

rung, die das α-Lactucerol durch saure Stoffe erleidet. Dreistündiges Kochen mit Ameisensäure gab uns ein Formiat, durch dessen Verseifung ein neuer, isomerer Triterpenalkohol vom Schmelzp. 201° erhalten wurde. Wir nennen ihn Iso-lactucerol; seine Konstanten sind ebenfalls in die Tabelle auf S. 334 aufgenommen worden. Er ist mit dem β-Lactucerol, einem häufigen Begleiter der α-Verbindung in den Milchsäften, wahrscheinlich nicht identisch; hiergegen spricht besonders der viel tiefere Schmelzpunkt des Acetats. Eine Entscheidung läßt sich allerdings bei den außerordentlich schwankenden Angaben über das β-Lactucerol noch nicht treffen.

Aus der nahe verwandten Pflanzenart Calotropis gigantea sind schon zweimal krystallisierte Sterinalkohole isoliert worden. E, G. Hill und A. P. Sirkar[1]) fanden das „Mudarin" $C_{30}H_{48}O_2$, Schmelzp. 176°, und das „Akundarin", $C_{38}H_{62}O_2$, Schmelzp. 215°, als Isovaleriansäureester auf, K. P. Basu und M. Ch. Nath[2]) nennen ihr Produkt, für das sie die Formel $C_{28}H_{44}O$ und den Schmelz. 202/203° angeben, Calosterin. Wir hatten keine Möglichkeit, diese Befunde nachzuprüfen. Jedoch scheinen uns die angewandten Trennungsmethoden nicht ausreichend zu sein, und überdies legen die Widersprüche in den Befunden der beiden Arbeitsgruppen die Vermutung nahe, daß alle diese Stoffe Gemische sind. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß Calotropis gigantea spezifische Harzalkohole haben sollte, wenn die nächst verwandte Art Calotropis procera nur das allgemeine Milchsaftsterin führt.

Zur Chemie des α-Lactucerols.

Das Sauerstoffatom des α-Lactucerols $C_{30}H_{50}O$ gehört, wie die vielen natürlichen und künstlich dargestellten Ester zeigen, einer Alkoholgruppe an. Chromsäureoxydation führt zu einem Carbonylkörper vom Schmelzp. 181°, der ein Oxim bildet; die alkoholische Gruppe ist demnach primär oder sekundär. Aldehydreaktionen zeigt das Oxydationsprodukt nicht. Die Weiteroxydation mit überschüssiger Chromsäure führt zu einem Stoff der Formel $C_{30}H_{48}O_2$, die der entsprechenden Carbonsäure zukommen müßte; merkwürdigerweise verbrauchte er beim Titrationsversuch kein Alkali. Möglicherweise hat sich unter Einbeziehung der vorhandenen

[1]) Soc. **107**, 1437 (1915).

[2]) Biochemical J. 28, 1561 (1934); C. **1934**, II, 3633.

Doppelbindung ein schwer spaltbares Lacton gebildet. Für die primäre Natur der alkoholischen Gruppe, die wir vorläufig als das Wahrscheinlichere annehmen, spricht die schwierige Verseifbarkeit der Ester; selbst der Ameisensäureester wird durch 10-proc. alkoholische Lauge bei dreistündigem Kochen nur unvollkommen gespalten.

Als zweite charakteristische Gruppe fanden wir *eine* Doppelbindung im α-Lactucerol auf. Sie zeigt sich schon qualitativ durch die Gelbfärbung mit Tetranitromethan, durch Bromtitration der Ester und besonders bei der katalytischen Hydrierung, die unter verschiedenen Bedingungen stets zu einem *Dihydro-α-lactucerol* vom Schmelzp. 216° führt. Das gleiche Hydrierungsprodukt gibt auch das Iso-lactucerol; die Umlagerung durch Säuren besteht danach in einer Verschiebung der Doppelbindung.

Aus der vollkommen gesicherten Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O$ folgt, wenn man ein Hydroxyl und eine Doppelbindung in Anrechnung bringt, für beide Lactucerole ein Grundkörper mit fünf hydrierten Kohlenstoffringen, wie er den Triterpenen Amyrin, Oleanolsäure, Hederagenin und anderen eigentümlich ist. Das Lactucerol ist bisher noch nicht an diese große Gruppe von Naturstoffen angeschlossen, und wir haben daher durch Selendehydrierung charakteristische Abbauprodukte zu bekommen gesucht[1]). Es gelang in der Tat, die Kohlenwasserstoffe Sapotalin ($C_{13}H_{14}$) und $C_{14}H_{16}$ in Substanz und in Derivaten zu fassen und damit nachzuweisen, daß das *α-Lactucerol in die Gruppe der pentacyclischen Triterpene gehört.* Unter milden Bedingungen wurden zu einem hohen Prozentsatz Hydrierungsprodukte des Lactucerols aufgefunden, so ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{52}$ vom Schmelzp. 230°, der mit dem von Ruzicka und Mitarbeitern auf ähnliche Weise aus α-Amyrin erhaltenen Amyran vom Schmelzp. 228° isomer, aber nicht identisch ist[2]). Ein zweiter Kohlenwasserstoff scheint die

[1]) Vgl. L. Ruzicka, Z. Ang. 1938, 5; dort weitere Lit.

[2]) Ruzicka, Schellenberg u. Goldberg, Helv. 20, 791 (1937); für die Durchführung der Mischprobe sind wir Herrn Prof. Ruzicka zu großem Dank verpflichtet.

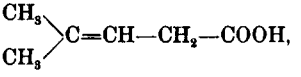
Formel $C_{13}H_{24}$ zu haben und dürfte ein hydriertes Trimethylnaphtalin sein. Ferner konnte ein neues Isomeres vom α-Lactucerol gefunden werden, das bei 215° schmilzt.

Natürliche α-Lactucerol-Ester im Milchsaft.

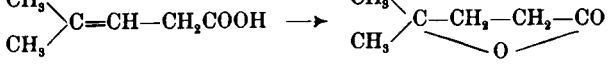
Das rohe Calotropis-Harz ist ein Gemisch vieler Fettsäureester des α-Lactucerols, aus dem der Essigsäureester vom Schmelzp. 252° und der Isovaleriansäureester mit dem Schmelzp. 178° in analysenreiner Form abgeschieden werden konnten. Eine vollständige Zerlegung durch Krystallisation oder durch chromatographische Aufteilung erwies sich aber als unmöglich. Wir sind deshalb dazu übergegangen, das Rohprodukt zu verseifen und die Säurefraktion fraktioniert zu destillieren.

Die Säurefraktion.

Weitaus die Hauptmenge der flüchtigen Säuren ging zwischen 180° und 204° über und erwies sich durch Titration als ein Gemisch von Valeriansäuren und Capronsäuren. Dieser Schluß wird durch die Analyse bestätigt. Es gelang auch, eine Fraktion vom Siedepunkt und den analytischen Daten der reinen Isovaleriansäure daraus abzuscheiden. Der Capronsäurefraktion bleibt aber hartnäckig eine ungesättigte Säure beigemengt. Ihre Abtrennung gelang erst durch Übertragung der chromatographischen Analyse auf den Gaszustand, und die so als Bromanlagerungsprodukt abgeschiedene Säure erwies sich als *Brenzterebinsäure*



die hiermit unseres Wissens zum erstenmal in einem Naturstoff aufgefunden worden ist. Die Identität wurde erwiesen durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der daraus erhaltenen Dibrom-isocapronsäure, durch die Neigung zur Lactonbildung bei der Destillation:

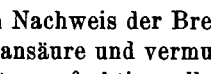


und schließlich durch den Ozonabbau, der durch Zersetzung der anfänglich entstandenen Formylessigsäure das Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds als charakteristisches Spaltstück lieferte.

Mit den genannten Säuren sind keineswegs alle vorkommenden und wahrscheinlich noch nicht einmal alle hauptsächlichen Säuren des Calotropis-Harzes erfaßt. Die Untersuchung sollte nur eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Säurefraktion geben, aus der vielleicht neue Gedanken über die Entstehung der Isoprenkörper in den Pflanzen begründet werden konnten.

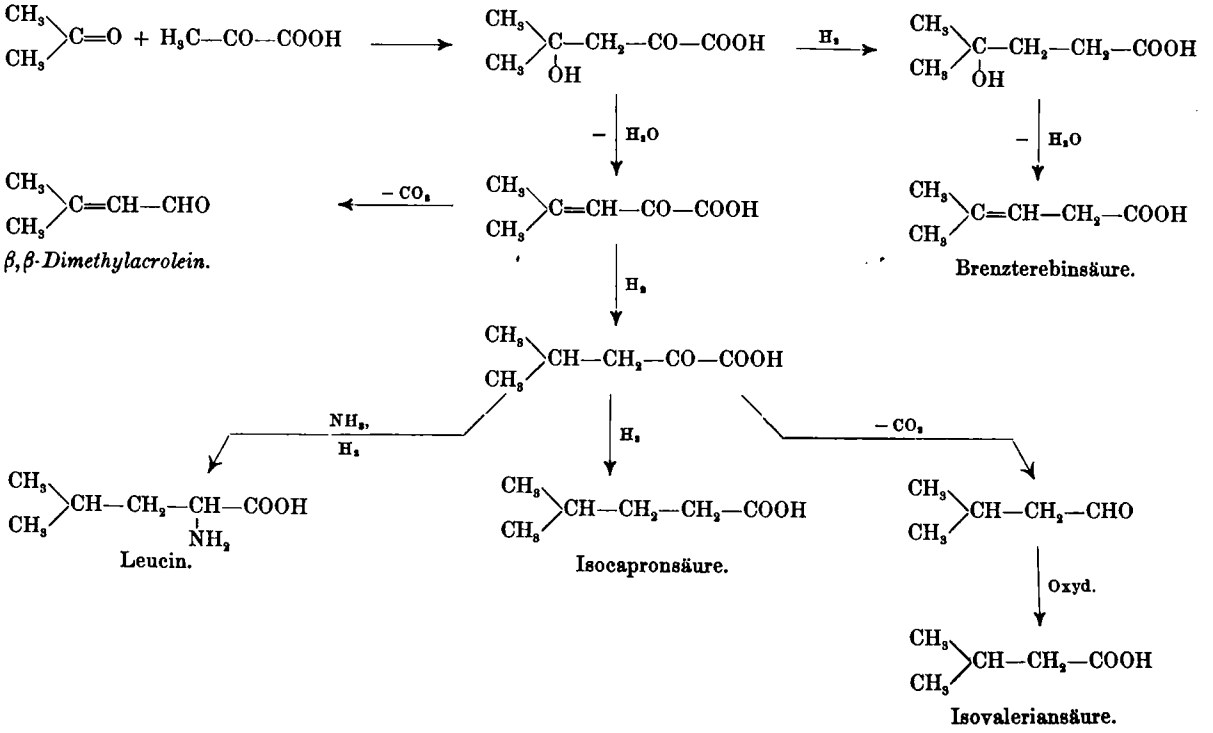
Zur Biogenese der Isoprenkörper.

Wir messen dem Nachweis der Brenzterebinsäure neben Essigsäure, Isovaleriansäure und vermutlich auch Isocapronsäure in einer Polyterpenfraktion allgemeinere Bedeutung zu. Nimmt man doch, insbesondere nach den Arbeiten von F. G. Fischer und Mitarbeitern[1]) an, daß die sogenannten Isoprenketten durch Kondensation von β,β-Dimethylacrolein



entstanden sind. In der Tat ist es ja gelungen, typische Isoprenkörper auf diese Weise zu erhalten. Über die Entstehung des genannten Grundkörpers in der Pflanze scheint man sich aber noch kaum Gedanken gemacht zu haben. Die nächstliegende Annahme, daß eine Aldolkondensation zwischen Aceton und Acetaldehyd dazu führe, kann kaum zutreffen; denn in diesem Fall erfolgt die Kondensation stets an der Aldehydgruppe und nicht am Carbonyl des Ketons[2]). Nun ist Brenztraubensäure die physiologische Vorstufe des Acetaldehyds; Brenztraubensäure (oder Oxalessigsäure) könnte sich aber mit Aceton an dessen Ketogruppe kondensieren, was zur α-Keto-γ-oxy-isocapronsäure führen muß; von dieser Säure führen zellmögliche Umformungen sowohl zu den aufgefundenen Säuren wie zum

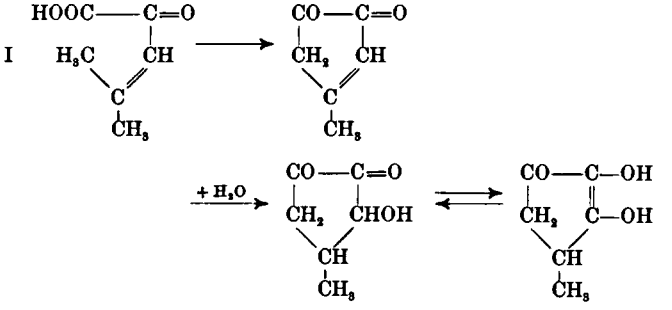
[1]) F. G. Fischer u. U. Hultzsch, B. **68**, 1726 (1935).
[2]) L. Claisen, B. **25**, 3164 (1892); A. **306**, 322 (1899).


CH3 C=O + H3C—CO—COOH
CH3 C—CH2—CO—COOH
OH
H2
CH3 C—CH2—CH2—COOH
OH
– H2O
– H2O
CH3 C=CH—CO—COOH
CH3
– CO2
CH3 C=CH—CHO
CH3
β,β-Dimethylacrolein.
CH3 C=CH—CH2—COOH
CH3
Brenzterebinsäure.
H2
CH3 CH—CH2—CO—COOH
CH3
NH3, H2
H2
– CO2
CH3 CH—CH2—CH—COOH
CH3 NH2
Leucin.
CH3 CH—CH2—CH2—COOH
CH3
Isocapronsäure.
CH3 CH—CH2—CHO
CH3
Oxyd.
CH3 CH—CH2—COOH
CH3
Isovaleriansäure.

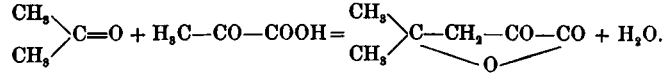
Dimethylacrolein, das wir als Ursubstanz der Terpene ansehen (vgl. S. 240).

Auch die wichtige Aminosäure Leucin findet dann Anschluß an die Isoprenkörper. Die angenommenen Reaktionen tragen der Ansicht von F. G. Fischer und H.-J. Bielig[1]) Rechnung, wonach die C—C-Doppelbindung nur dann biologisch reduziert wird, wenn sie einer C=O-Gruppe benachbart steht.

Ferner sind genetische Beziehungen denkbar zu dem charakteristischen Spaltstück der Calotropis-Herzgifte, der Methylreduktinsäure I[2]), die durch Ringkondensation und Wasseranlagerung aus der ungesättigten Ketosäure entstanden sein könnte:



In der Tat ist es Herrn Weber[3]) gelungen, die erwartete Kondensation — allerdings noch nicht unter physiologischen Bedingungen — durchzuführen, wobei aus Aceton und Brenztraubensäure die Keto-oxy-isocapronsäure als Lacton vom Schmelzp. 61° erhalten wird:



Diese Reaktion wird zur Zeit noch bearbeitet.

---

[1]) H. **266**, 87 (1940).

[2]) G. Hesse u. F. Reicheneder, A. **526**, 252 (1936); G. Hesse, F. Reicheneder u. H. Eysenbach, A. **567**, 67 (1938).

[3]) Diplomarbeit Marburg 1940.

Versuchsteil.

Etwa 25 kg Calotropis-Milch wurden mit der gleichen Menge 70-proc. Alkohol versetzt. Die dabei entstehende Fällung wurde nochmals mit verdünntem Alkohol durchgeknetet und dann — anfangs an der Luft, später im Exsiccator — getrocknet. Die Ausbeute daran betrug etwa 2500 g. Dieses gelbe Harz wird nun mit etwa 10 Liter Petroläther ausgezogen und die Lösung zur Klärung und Befreiung von Herzgiftresten und gefärbten Stoffen durch 1 kg Aluminiumoxyd filtriert. Dann wird das Lösungsmittel am Dampfbad vertrieben und der klebrige Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus der Alkohollösung weiße, noch klebrige Krystalle ab (1000 g). Dieses Rohprodukt wurde späterhin zur Verseifung verwendet.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schließlich schöne weiße Nädelchen vom Schmelzp. 181° erhalten, die nach der Analyse reinen Isovaleriansäureester darstellen dürften. Die Legalprobe ist negativ, Liebermann-Reaktion rot.

4,368 mg Subst.: (bei 100° über P_2O_5 8 Stunden getr.): 13,235 mg CO_2, 4,33 mg H_2O.

$C_{35}H_{56}O_2$ (508) Ber. C 82,67 H 11,10 Gef. C 82,64 H 11,09.

Ein Verseifungsversuch, bei dem die rohe Petrolätherlösung (vgl. oben) 15 Stunden mit 50-proc. Kalilauge auf der Maschine geschüttelt wurde, schlug fehl. Das Verfahren erwies sich aber als eine wirksame Vorreinigung, derzufolge α-Lactucerol-acetat aus der Lösung auskrystallisierte. Nach Filtration der Ätherlösung durch Aluminiumoxyd, Umkrystallisation aus Essigester und HV.-Sublimation (220°, 0,05 mm) war der Schmelzp. bei 251° konstant; Mischschmelzpunkt mit synthetischem Acetat (251°) bei 251°.

36,40 mg subl. Subst.: 109,20 mg CO_2, 36,38 mg H_2O.

$C_{52}H_{52}O_2$ (468,7) Ber. C 81,98 H 11,19 Gef. C 81,82 H 11,18.

Verseifung des krystallisierten Rohharzes.

100 g Rohkrystallisat in 4 Liter Alkohol wurden mit 300 g Ätzkali unter Rückfluß 4 Stunden gekocht und die

Lösung dann in 4 Liter heißes Wasser eingegossen. Die ausgeschiedenen farblosen Krystalle (etwa 80 g) wurden aus Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert (224°): farblose lange Nadeln, die beim Trocknen (100°, 0,02 mm, P_2O_5) verwittern und 6,1 Proc. an Gewicht abnehmen.

Die alkalische Mutterlauge von der Verseifung wurde nach dem Vertreiben des Alkohols zur Untersuchung der Säurefraktion verwendet (S. 250).

Chromatographische Reinigung des Verseifungsprodukts.

32 g Rohprodukt (218°) wurden in Petroläther gelöst und durch eine Aluminiumoxydsäule (30·6 cm) filtriert. Die gesamte Substanz wurde adsorbiert. Durch Waschen mit absolutem (!) Äther wurde etwa 1 g Substanz eluiert, die schneeweiß aussah und bei 170° schmolz. Sie erwies sich als Estergemisch. Nun wurde Äther, dem 2 Proc. Alkohol zugesetzt waren, durch die Säule gegossen, wodurch 30 g Substanz eluiert wurden. Der Schmelzpunkt blieb nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 224,5°.

4,150 mg Subst. (140°, 12 mm, über P_2O_5 getr.): 12,890 mg CO_2, 4,33 mg H_2O.

$C_{30}H_{50}O$ (426,4) Ber. C 84,90 H 11,41 Gef. C 84,71 H 11,67.

Spezifische Drehung. 398,8 mg, in 50 ccm Chloroform gelöst, 1-dm-Rohr: + 0,78°; 2-dm-Rohr: + 1,55°:

$[\alpha]_{20}^{D}$ Gef.: + 97,79°, + 97,17°, **im Mittel + 97,5°.**

Das reine α-Lactucerol gibt eine starke *Liebermann-Reaktion.* Beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur Lösung in Essigsäureanhydrid zeigt sich folgendes Farbenspiel: rot, violett, grün. Die grüne Farbe bildet sich erst nach 1-tägigem Stehen aus.

Mit *Tetranitromethan* gibt das α-Lactucerol in Chloroform eine schwache Gelbfärbung.

α-Lactucerol-acetat.

10 g α-Lactucerol wurden in 250 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1 Stunde begann die Ausscheidung farbloser Krystallblättchen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt (11 g); Schmelzp. 229°. Der Schmelzpunkt war nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 252° konstant, Ausbeute 2 g. Durch

chromatographische Reinigung erhält man aus dem gleichen Ansatz etwa 7 g reines Acetat.

Verseifung: 1,5 g Acetat (252°) wurden mit 125 ccm 10-proc. alkoholischer Kalilauge 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierten lange weiße Nadeln aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 0,7 g α-Lactucerol vom Schmelzp. 223° erhalten.

23,15 mg Subst. (100°, 0,02 mm, P_2O_5 getr.): 71,90 mg CO_2 und 24,75 mg H_2O.

$C_{30}H_{50}O$ (426,4) Ber. C 84,90 H 11,41 Gef. C 84,71 H 11,45.

Bromtitration: 85,8 mg α-Lactucerol-acetat, Schmelzp. 252°; bei 140°, 12 mm über P_2O_5 getrocknet, verbrauchten 26,85 mg Brom (theoretisch 29,27) in Chloroform. Die titrierte Lösung wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Nach 3 Krystallisationen lag der Schmelzp. bei 211°. Schöne farblose Nadeln, die in Alkohol schwer, in Aceton und Essigester leicht löslich sind. Bei 216° tritt Zersetzung ein.

α-Lactucerol-benzoat.

18 g α-Lactucerol (221°) wurden in 110 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 20 ccm Benzoylchlorid versetzt. Der Ansatz wurde 1 Stunde bei Zimmertemperatur, dann noch 1 Stunde bei 100° gehalten und dann auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wurde 3-mal aus Essigester umkrystallisiert, worauf der Schmelzpunkt auf 257° stehenblieb. Ausbeute 8 g. Schöne farblose Nadeln. Die Reinigung des Benzoats durch Umkrystallisieren war entschieden einfacher als die des Acetats. Auch durch chromatographische Reinigung konnte kein höherer Schmelzpunkt erreicht werden.

23,8 mg Subst. (bei 140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 73,20 mg CO_2, 21,42 mg H_2O.

$C_{37}H_{54}O_2$ (530,4) Ber. C 83,70 H 10,26 Gef. C 83,88 H 10,07.

Verseifung: 5 g Benzoat wurden mit 270 ccm 10-proc. alkoholischer Kalilauge 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierten lange weiße Nadeln, die nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzp. 223° hatten.

Bromtitration: 100,5 mg Benzoat (bei 140°, 12 mm, P_2O_5 getr.) wurden in Chloroform gelöst und mit eingestellter Brom-Chloroformlösung (1 ccm = 5,23 mg Br_2) im Überschuß versetzt. Die Lösung wurde dann mit Kaliumjodidlösung geschüttelt und nach dem Ansäuern mit Thiosulfat titriert. Es wurden 35,4 mg Brom verbraucht (ber. 30,3). Beim Abdampfen der abgetrennten und getrockneten Chloroformlösung hinterbleibt das rohe Brombenzoat, das aus Aceton krystallisiert werden kann. Nach 3 Umkrystallisationen war der Zersetzungspunkt

221°, jedoch nicht ganz scharf. Das Brombenzoat krystallisiert in schönen breiten Nadeln.

Iso-lactucerol.

2 g α-Lactucerol (223,5°) wurden in 100 ccm 90-proc. Ameisensäure unter Rückfluß $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die Substanz ging dabei nur zum Teil in Lösung. Nach dem Erkalten wurde die gleiche Menge Wasser hinzugefügt und die ausgeschiedenen weißen Nadeln abgesaugt (Schmelzpunkt 180°). 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 201°; er änderte sich dann kaum noch. Die folgende chromatographische Reinigung zeigte jedoch, daß diese Substanz noch starke Beimengungen, und zwar von verseiftem Formiat, enthalten hatte. Hierzu wurde die Substanz in absolutem Äther gelöst und durch Aluminiumoxyd (30 · 1 cm) filtriert. Das Formiat wurde durch Waschen mit Äther durch die Säule gespült; es erreichte nach 3 Krystallisationen aus Alkohol den Schmelzp. 221°, der immer noch nicht ganz konstant war.

Durch Äther, dem 2-proc. Alkohol zugesetzt waren, wurde weitere Substanz aus der Säule isoliert. Sie erreichte aus Alkohol den Schmelzp. 201° und gab mit dem Formiat starke Depression, war aber mit dem durch Verseifung des Formiats erhältlichen Iso-lactucerol (201°) identisch.

Verseifung: 2 g Formiat (roh) wurden mit 100 ccm 10-proc. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zusatz der gleichen Menge Wasser krystallisierten beim Erkalten 1,3 g aus. Dies Rohprodukt (161°) wurde in absolutem Äther gelöst und durch Aluminiumoxyd (20 · 1 cm) filtriert. Im Filtrat und im Waschäther war nur wenig unkrystallisierbare Substanz. Durch alkoholhaltigen Äther wurden dann 0,35 g Iso-lactucerol vom Schmelzp. 200,5° eluiert, das aus Alkohol den konstanten Schmelzp. 201° erreichte. Der Mischschmelzpunkt mit α-Lactucerol lag zwischen 201° und 224°, er zeigte also keine Depression. Mit Tetranitromethan in Chloroformlösung gibt Iso-lactucerol, genau wie α-Lactucerol, eine schwache Gelbfärbung.

5,413 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 16,720 mg CO_2, 5,710 mg H_2O.

$C_{30}H_{50}O$ (426,4) Ber. C 84,43 H 11,82 Gef. C 84,24 H 11,80.

Spezifische Drehung: 44,9 mg Subst. (bei 140°, 12 mm, P_2O_5 getr.) in 15 ccm Chloroform gaben im 1-dm-Rohr + 0,20°, also $[\alpha]_{20}^{D} = +66{,}8°$.

Iso-lactucerol-acetat.

Darstellung analog dem α-Lactucerol-acetat. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol wurde der Schmelzp. 237° erreicht. Breite, stark glänzende Nadeln.

Iso-lactucerol-benzoat.

Darstellung und chromatographische Reinigung in der üblichen Weise. Zum Schluß wurde aus Alkohol 3-mal umkrystallisiert und damit der konstante Schmelzp. 271° erreicht (leichte Zersetzung). Mischprobe mit dem Benzoat der α-Verbindung keine Depression.

4,992 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 15,295 mg CO_2, 4,470 mg H_2O.

$C_{37}H_{54}O_2$ (530,4) Ber. C 83,70 H 10,26 Gef. C 83,56 H 10,02.

Katalytische Hydrierung.

a) *α-Lactucerol.* 199,5 mg Substanz, in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und während der Hydrierung öfters erwärmt, nahmen mit 40 mg Platinoxyd-Katalysator 11,4 ccm Wasserstoff auf (theor. für eine Doppelbindung: 10,5). Nach Beendigung der Hydrierung wurde durch Erwärmen alles auskrystallisierte Dihydro-lactucerol in Lösung gebracht und heiß vom Katalysator abfiltriert. Das nach dem Erkalten auskrystallisierte Rohprodukt (Schmelzp. = 209°) wurde aus absolutem Äther an Aluminiumoxyd adsorbiert. Alkoholhaltiger Äther (2 Proc.) eluierte die Substanz, die nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 216° erreichte. Schöne, farblose, lange Nadeln. Mit α-Lactucerol geringe Schmelzpunktsdepression. Starke Liebermann-Reaktion, die jedoch auch bei langem Stehen nicht in Grünfärbung übergeht. Keine Farbreaktion mit Tetranitromethan.

In Eisessiglösung nahmen 180,8 mg α-Lactuerol mit dem gleichen Katalysator 10,7 ccm (statt 9,5) auf. Es wurde das gleiche Endprodukt erhalten.

b) *Iso-lactucerol.* 140,8 mg Substanz (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.) nahmen mit 50 mg Platinoxyd in 35 ccm Eisessig 7,7 ccm (statt 7,4) Wasserstoff auf. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde Dihydro-lactucerol vom Schmelzp. 216° erhalten, das im Mischschmelzpunkt mit obigem keine Depression gab.

Chromsäureoxydation des α-Lactucerols.

1,5 g α-Lactucerol (223°) und 0,3 g Chromtrioxyd wurden in stabilem Eisessig gelöst und der Ansatz kurze Zeit auf 70° gehalten. Dann wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und ausgeäthert, die Ätherlösung mit Bicarbonatlösung entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Sie wurde dann durch Aluminiumoxyd filtriert, das das Oxydationsprodukt nicht adsorbierte. Der Durchlauf hinterließ Krystalle, die 5-mal aus Alkohol umkrystallisiert wurden und dann konstant bei 181° schmolzen. Weiße, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt sich auch beim Umkrystallisieren aus Ligroin nicht mehr änderte.

5,314 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 16,480 mg CO_2, 5,340 mg H_2O.

$C_{30}H_{48}O$ (424,4) Ber. C 84,83 H 11,40 Gef. C 84,58 H 11,24.

Oxim. 100 mg Oxydationsprodukt (181°), 70 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 80 mg Natriumacetat wurden in etwa 20 ccm Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Zuerst ging alles in Lösung, nach kurzem Sieden fiel jedoch eine weiße Substanz aus, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester wurden schöne weiße Blättchen erhalten, die bei 262° unter Zersetzung schmolzen. 2,431 mg Subst. (100°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 0,070 ccm Stickstoff.

$C_{30}H_{49}ON$ (439,4) Ber. N 3,20 Gef. N 3,33.

Bei Verwendung eines großen Überschusses an Chromsäure wurde ein anderes Reaktionsprodukt vom Schmelzp. 195° erhalten.

4,859 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 14,640 mg CO_2, 4,830 mg H_2O.

$C_{30}H_{48}O_2$ (440,4) Ber. C 81,75 H 10,99 Gef. C 82,17 H 11,12.

Der Analyse nach handelt es sich um eine Säure; jedoch verhielt sich die Substanz gegenüber Natronlauge neutral.

Selen-Dehydrierung des α-Lactucerols.

Sie wurde mit rotem Selen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, und zwar:

1.	5 g	Subst.	und	5 g	Selen	. . .	25	Stunden	bei 270—300°
2.	15 g	„	„	15 g	„	. . .	25	„	„ 300—320°
3.	10 g	„	„	12 g	„	. . .	44	„	„ 350°
4.	15 g	„	„	25 g	„	. . .	55	„	„ 350—370°.

Je nach der Stärke der Bedingungen änderten sich zwar die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte, jedoch wurden alle, bis auf eine Ausnahme, bei der Aufarbeitung aller Ansätze wiedergefunden.

Als Reaktionsgefäß diente ein Kjeldahlkolben von 50 ccm Inhalt, an dem ein Steigrohr von 1 m Länge angeschmolzen war, das dann nach unten umbog und in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage endete. Der entweichende Selenwasserstoff wurde durch Chlorkalk zerstört. Nach dem Erkalten wurde das Dehydrierungsprodukt mit Petroläther extrahiert und die Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule (30 · 2,5 cm) filtriert. Anschließend wurde noch mit dem dreifachen Volumen Petroläther nachgewaschen.

1. Petrolätherfraktion. Das farblose Filtrat der Chromatographie hinterließ nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein schwach gelb gefärbtes Öl (25—30 Proc. vom Einsatz). Je heftiger die Bedingungen waren, um so größer war die Ausbeute an dieser Fraktion.

a) Beim Anreiben des Öls mit wenig Alkohol krystallisierten schöne weiße Nädelchen aus, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wurden. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Essigester war der Schmelzpunkt bei 230° konstant. Die Substanz gibt kein Pikrat und ist gegen Tetranitromethan gesättigt.

4,885 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 15,650 mg CO_2, 5,550 mg H_2O. — *Mol.-Gew. nach Rast*: 8,5 mg Subst. in 91,1 mg Campher: $\Delta = 9°$.

$C_{30}H_{52}$ (412,4) Ber. C 87,29 H 12,71
Gef. „ 87,37 „ 12,21 M 415.

a_1) Lediglich aus dem 2. Ansatz krystallisierten an dieser Stelle breite farblose Nadeln aus, die nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 195—197° schmolzen. Auch hier handelt es sich nach der Analyse um einen Kohlenwasserstoff, der kein Pikrat gibt und gegen Tetranitromethan gesättigt ist.

5,164 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 16,385 mg CO_2, 6,210 mg H_2O.

$C_{13}H_{24}$ (180,3) Ber. C 86,59 H 13,42 Gef. C 86,53 H 13,49.

b) Die Mutterlauge von a) wurde vollständig abgedampft, mit der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure versetzt und mit Methanol angerieben. Daraus krystallisierten schöne orangerote Nadeln aus. Die Ausbeute war bei den Ansätzen 3 und 4 sehr gut, während sie bei 1 und 2 nur gering war.

Das rohe Pikrat, das einen Schmelzpunkt von 128° hatte, wurde in Äther gelöst und mit Ammoniak zerlegt. Der Inhalt der Ätherlösung wurde bei 13 mm fraktioniert. Bis auf einen kleinen Rückstand, der sich als der weiter oben beschriebene Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 230° erwies, ging alles zwischen 154—157° über. Das farblose Destillat konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

4,148 mg Subst.: 13,915 mg CO_2, 3,230 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}$ (Sapotalin) Ber. C 91,71 H 8,29 Gef. C 91,49 H 8,71.

Ein Teil des Kohlenwasserstoffs (nach der Analyse handelt es sich offenbar um ein Gemisch aus $C_{18}H_{14}$ und $C_{14}H_{16}$) wurde mit der gleichen Menge Pikrinsäure versetzt und aus Methanol umkrystallisiert. Nach 4-maligem Umkrystallisieren wurde ein hellorange gefärbtes *Pikrat* vom konstanten Schmelzp. 130° erhalten (Nadeln).

5,080 mg Subst.: 10,665 mg CO_2, 1,990 mg H_2O.

$C_{19}H_{17}N_3O_7$ (Sapotalinpikrat) Ber. C 57,13 H 4,29
Gef. „ 57,26 „ 4,38.

Ein anderer Teil des Destillats wurde mit der gleichen Menge Styphninsäure versetzt und aus Methanol umkrystallisiert. Nach 3 Krystallisationen hatte das in schönen gelben Nadeln krystallisierte *Styphnat* den Schmelzp. 158°. Es ist damit ebenfalls identisch mit dem von Ruzicka beschriebenen Sapotalinstyphnat (157°).

Aus der Mutterlauge des Rohpikrats vom Schmelzp. 120° konnte noch eine kleine Menge eines *roten Pikrats* erhalten werden, das nach mehreren Krystallisationen den Schmelzp. 137° erreichte. Es handelt sich offenbar um das Pikrat des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{16}$. Leider genügte die Substanzmenge nicht, um dieses Pikrat genauer zu identifizieren.

2. *Ätherfraktion.* Die Adsorptionssäule, die an Petroläther nichts mehr abgegeben hatte, wurde nun so lange mit reinem Äther gewaschen, als dieser gelb gefärbt ablief. Dieses Filtrat hinterläßt ein hellgelbes Öl (30—35 Proc. des Einsatzes), das beim Anreiben mit wenig Alkohol fast vollständig krystallisiert. Die derben, hellgelben Polyeder können aus Essigester umkrystallisiert werden und erreichen (3 Krystallisationen) den konstanten Schmelzp. 215°, der sich auch durch Sublimation im Wasserstrahlvakuum (200—220°) nicht mehr ändert; dabei wird die Substanz rein weiß.

4,944 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 15,255 mg CO_2, 5,210 mg H_2O. *Mol.-Gew. nach Rast*: 10,8 mg Subst. in 106,0 mg Campher: $\Delta = 10,0°$.

$C_{30}H_{50}O$ (426,4) Ber. C 84,90 H 11,41
Gef. „ 84,16 „ 11,79 M 407.

Schmelzpunkt und Analyse liegen den Werten von α-Lactucerol und Iso-lactucerol so nahe, daß die neue Substanz mit einem davon identisch sein konnte. Sie gibt jedoch mit beiden starke Depression im Mischschmelzpunkt. Vom Dihydro-lactucerol ist sie durch ihre Gelbfärbung mit Tetranitromethan unterschieden. Von der Aufstellung einer Summenformel sehen wir ab.

3. *Alkoholfraktion.* Durch Alkohol wird ein weiterer Teil der Dehydrierungsprodukte aus der Säule eluiert. Die dunkelbraune, stark grün fluorescierende Lösung läßt nach dem Einengen leicht gelb gefärbte Blättchen auskrystallisieren, die nach 4 Krystallisationen aus Essigester konstant bei 262° schmolzen; den gleichen Schmelzpunkt erreicht man bequemer durch Vakuumsublimation (12 mm, 250—260°). Das reine Produkt bildet schneeweiße, rhombische Krystalle. Es färbt sich mit Tetranitromethan gelb.

4,810 mg Subst. (140°, 12 mm, P_2O_5 getr.): 14,865 mg CO_2, 5,210 mg H_2O. *Mol.-Gew. nach* Rast: 9,9 mg Subst. in 88,6 mg Campher, $\Delta = 10{,}5°$.

Gef.: C 84,15 H 12,10 M 425.

Auch dieses Produkt ist also sauerstoffhaltig und möglicherweise isomer mit dem aus der vorhergehenden Fraktion.

Die Säuren.

Die alkalische Mutterlauge von der Harzverseifung (S. 243) wurde unter Vakuum möglichst weitgehend vom Alkohol befreit, zur Entfernung von Neutralkörpern ausgeäthert, dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde unter Atmosphärendruck fraktioniert und folgende Fraktionen aufgefangen: 1. geringer Vorlauf bis 175°, darin Essigsäure; 2. 175—180°; 3. 182—201°.

Fraktion 2, die ziemlich einheitlich übergegangen war, wurde titriert: 102,5 mg verbrauchen 9,78 ccm 0,1 n-Natronlauge.

$C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure): Äquiv.-Gew. Ber. 102,1 Gef. 104,5.

Bei der wiederholten Destillation ging die Hauptmenge bei 177°, dem Siedepunkt der *Isovaleriansäure*, über. Im Hinblick auf die Arbeit von Hill und Sirkar[1]) wurde auf eine weitere Identifizierung verzichtet.

[1]) a. a. O.

Fraktion 3 wurde bei 12 mm unterteilt in:

3a) 90—92°/12 mm.

20,75 mg Subst.: 46,15 mg CO_2, 17,78 mg H_2O. — *Titration.* 20,2 mg Subst.: 1,91 ccm 0,1 n-Lauge. — *Katal. Hydrierung.* 53,5 mg Subst.: 3,41 ccm H_2.

$C_5H_{10}O_2$ (102,1)	Ber.	C 58,8	H 9,8	
$C_6H_{12}O_2$ (116,1)	„	„ 62,1	„ 10,3	
	Gef.	„ 60,7	„ 9,6	Äquiv.-Gew. 105,6.

Es handelt sich also um ein Gemisch aus C_5- und C_6-Monocarbonsäuren, von dem etwa 30 Proc. ungesättigt sind.

3b) 101—104°/12 mm.

Titration. 20,7 mg Subst.: 1,87 ccm 0,1 n-Lauge. — *Katal. Hydrierung.* 90,5, 48,2 mg Subst.: 15,2, 7,7 ccm H_2.

Äquiv.-Gew. nach der Titration	Gef.	112,3
„ „ „ „ Hydrierung	„	133, 140.

Es sind überwiegend C_6-Säuren, wovon der größte Teil ungesättigt ist. Brom in Schwefelkohlenstoff wurde reichlich verbraucht, die Isolierung eines reinen Umsetzungsproduktes gelang aber nicht. Die weitere sorgfältige Fraktionierung gab wieder eine Hauptfraktion 100—102°/12 mm. Diese gab bei direkter Titration ein viel höheres Äquivalentgewicht als vorher: 11,1 mg Subst.: 0,81 ccm 0,1 n-Lauge, Äquiv.-Gew. 137,0 (gegen 112,3 vorher). Dies wurde auf Lactonbildung während der Destillation zurückgeführt und deshalb der gleiche Ansatz mit 5,00 ccm 0,1 n-Lauge erwärmt und zurücktitriert (4,85 ccm); hieraus berechnet sich das Äquivalent zu 115,2.

Durch diese Wärmeempfindlichkeit der ungesättigten Säure war uns der Weg einer sorgfältigen Fraktionierung, die ja stets langsam erfolgen muß, verlegt. Zur Abtrennung der gesättigten Bestandteile haben wir daher das verdampfte Gemisch bei 13 mm durch eine auf 100° geheizte Säule von Silicagel getrieben, wobei Kohlendioxyd als Trägergas verwendet wurde (es entspricht dem Lösungsmittel bei der gewöhnlichen Adsorptionsanalyse). Die gesättigten Anteile gingen schon bei einer Badtemperatur von 120—140° rasch über, während die ungesättigte Säure erst bei 200—220° übergetrieben wurde. Die gleiche Reinigung wurde bei

0,1 mm wiederholt. Nun gab direkte Titration 121,4, Rücktitration 113,6 als Äquivalentgewicht, letzteres in naher Übereinstimmung mit der Berechnung für $C_6H_{10}O_2$ (114,1).

Brenzterebinsäure-dibromid. Diese sehr gereinigte Fraktion der ungesättigten Säure wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit einer 10-proc. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt, bis kein Brom mehr aufgenommen wurde. Der Rückstand krystallisierte aus Ligroin. Schmelzp. 100°. Die Mischprobe mit Brenzterebinsäure-dibromid (100°) gab keine Depression.

4,926 mg Subst.: 4,805 mg CO_2, 1,690 mg H_2O. — 12,370 mg Subst.: 16,930 mg AgBr.

$C_6H_{10}O_2Br_2$ (273,9)	Ber. C 26,3	H 3,68	Br 58,35
	Gef. „ 26,6	„ 3,82	„ 58,24.

Wir danken der *Firma C. H. Boehringer Sohn in Nieder-Ingelheim* für die Bereitstellung und Aufarbeitung des Ausgangsmaterials, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (*Roche-Fonds*) für die Überlassung von Apparaten.

Zur Kenntnis der Purpurine[1].

Über Purpurin 4;

von *Martin Strell*

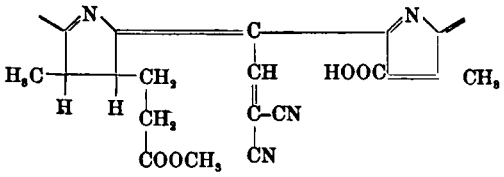
Mit 5 Figuren auf einer Tafel.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 16. Dezember 1940.)

Wie in Liebig's Annalen **543**, 147 bereits beschrieben, wurde durch Einwirkung von Malodinitril auf Purpurin 5-dimethylester ein Körper mit hoher Salzsäurezahl erhalten, dem zunächst folgende Konstitution zugeschrieben wurde:

[1]) 103. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 102. Mitteilung A. **546**, 49 (1940).



Weitere Untersuchungen ergaben, daß diese Formel nicht aufrecht erhalten werden kann. Zunächst erschien es unwahrscheinlich, daß durch Malodinitril in pyridinischer Lösung eine Verseifung der Carbmethoxygruppe in 6-Stellung des Purpurin 5-dimethylesters hervorgerufen werden konnte. Es zeigte sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen, daß nicht, wie bisher angenommen, die Carbmethoxygruppe in 6-Stellung bereits durch schwache Säuren, wie z. B. Blausäure, verseift wird (vgl. A. **543**, 144, 147 und 149), sondern daß vielmehr diese Gruppe in saurem Medium gegen Verseifung verhältnismäßig sehr beständig ist. Dieses Verhalten wird am besten aus folgenden Ergebnissen ersichtlich:

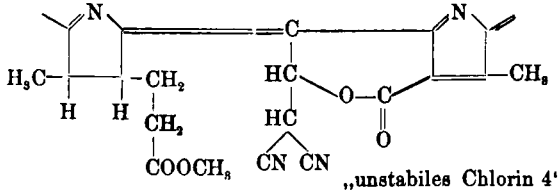
1. Durch 30-stündiges Stehen von Chlorin e_6-trimethylester in 20-proc. Salzsäure wurde in sehr schön krystallisiertem Zustand ein Chlorin vom Schmelzp. 225° erhalten, das spektroskopisch identisch ist mit Chlorin e_6-triester und dessen Analyse 2 Methoxyl ergab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Mischschmelzpunkt mit dem von H. Fischer und K. Kahr (A. **531**, 233) aus Phäophorbid erhaltenen Chlorin e_6-dimethylester, der eine unveresterte Propionsäure enthält, ergab keine Depression. Auch die Feststellung, daß dieser Diester beim Schmelzen alkalilösliches Vinylrhodoporphyrin ergibt (A. **531**, 234), konnte bestätigt werden. Durch die Behandlung mit 20-proc. Salzsäure ist also beim Chlorin e_6-triester lediglich die Propionsäure verseift worden (Fig. 1, Tafel).

2. Bei 2-tägigem Stehen von Purpurin 5-dimethylester in 20-proc. Salzsäure wurde in fast quantitativer Ausbeute ein alkalilösliches Purpurin vom Schmelzp. 220° erhalten, das spektroskopisch identisch ist mit Purpurin 5-dimethylester. Die Analyse ergab ein Methoxyl. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der sauren Verseifung beim Chlorin e_6-

triester handelt es sich hier um Purpurin 5-monomethylester mit freier Propionsäure. Läßt man Purpurin 5-diester *mehrere* Tage in 20-proc. Salzsäure stehen, so tritt außer dem Monoester in steigender Ausbeute „unstabiles Chlorin 5" auf, während dieses bei nur 2-tägiger Einwirkung nur in Spuren auftritt. Bei längerem Stehen in Salzsäure wird eben allmählich die Carbmethoxygruppe in 6-Stellung verseift und dadurch erst eine Lactonisierung mit der hydratisierten γ-Formylgruppe zum „unstabilen Chlorin 5" möglich.

Aus beiden Versuchen ist die Stabilität der Carbmethoxygruppe in 6-Stellung in saurem Medium ersichtlich. Es ist daher anzunehmen, daß bei der in A. **543** beschriebenen Kondensation von Purpurin 5 mit Blausäure die Carbmethoxygruppe in 6-Stellung nicht durch die Blausäure verseift wird, sondern daß die Ringbildung zum Lacton unter Methylalkoholabspaltung verläuft, ohne daß eine vorherige Verseifung eingetreten wäre. Diese Lactonisierung tritt beim Purpurin 5 offenbar automatisch ein, sobald die γ-Formylgruppe eine Kondensationsreaktion eingegangen ist.

Ebensowenig kann im Fall der Kondensation mit *Malodinitril* eine Verseifung des Purpurin 5-diesters stattgefunden haben. Vielmehr lagert sich das Malodinitril auf dieselbe Weise wie die Blausäure an die γ-Formylgruppe an unter gleichzeitiger Lactonisierung mit der 6-Carbmethoxygruppe, so daß wir einen Körper folgender Konstitution vor uns haben:



„unstabiles Chlorin 4"

Die Bruttoformel für diese Formulierung ist dieselbe, wie die in A. **543** angegebene, so daß sich an den Analysendaten nichts ändert. Die Sauerstoffbestimmung, die beim analogen Körper der Meso-Reihe von Herrn Dr. Bürger durchgeführt wurde, ergab die Anwesenheit von 4 Sauer-

stoffatomen. Es sei hier bereits vorweg genommen, daß die Verbindung den Charakter eines „unstabilen Chlorins" besitzt. Sie soll in der Folge als „unstabiles Chlorin 4" bezeichnet werden. Beim Verestern geht sie unter Farbwechsel und Spektrumsänderung in ein Purpurin über. (Da die Ätherlösung des „unstabilen Chlorin 4" bereits einen Stich ins Bräunliche besitzt, so ist hier der Farbumschlag beim Verestern nicht so eklatant wie beispielsweise bei der Veresterung von „unstabilem Chlorin 5", das eine rein grüne Ätherfarbe besitzt) (Fig. 2, Tafel).

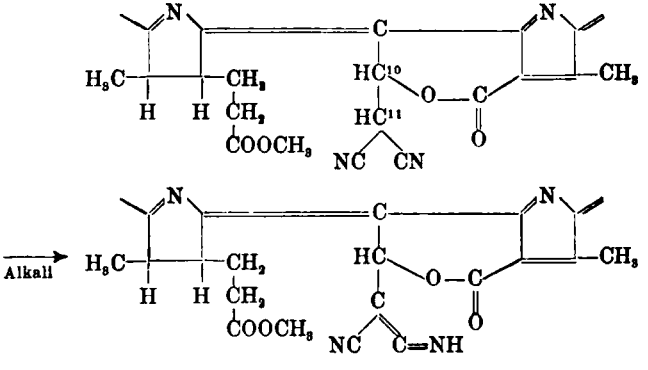
Die Erklärung des Vorganges bei der Veresterung des „unstabilen Chlorin 4" erfolgt an anderer Stelle (vgl. S. 258). Zunächst seien einige weitere Eigenschaften des „unstabilen Chlorin 4" angeführt (vgl. auch A. **543**, 147).

Für die Lactonformulierung spricht auch das Ergebnis der Jodwasserstoffisomerisation; hierbei wurde ein Porphyrin mit der Extraktionszahl 12 erhalten, das den spektroskopischen Typ des Chloroporphyrins e_5 besitzt (vgl. A. **543**, 144), jedoch diesem gegenüber beträchtlich nach Rot verschoben erscheint, was auf den Einfluß der beiden CN-Gruppen zurückzuführen sein dürfte. Dasselbe Porphyrin wurde inzwischen von H. Fischer und J. Mittermair (unveröffentlicht) durch Einwirkung von Malodinitril auf Chloroporphyrin e_5-diazomethanester erhalten, eine Reaktion, die das Analogon zu oben beschriebener in der Porphyrinreihe darstellt.

„Unstabiler Chlorin 4-monomethylester" ist teilweise alkalilöslich, d. h. mit sehr verdünntem Ammoniak kann nur wenig, mit steigender Alkalität der Lauge immer mehr Material der ätherischen Lösung entzogen werden. Besäße der Körper eine freie Carboxylgruppe, so müßte er selbst mit sehr verdünntem Ammoniak nach 3- bis 4-maligem Durchschütteln der ätherischen Lösung quantitativ zu extrahieren sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr kann selbst mit der gewöhnlichen 8-proc. Natronlauge zwar der größte Teil dem Äther entzogen werden, jedoch bleibt immer noch ein restlicher Anteil im Äther zurück. Diese Erscheinung steht durchaus im Einklang mit dem Verhalten von Chloroporphyrin e_5-lacton (vgl. A. **505**, 212), welches

zwar nicht mit verdünntem Ammoniak, wohl aber mit verdünnter Natronlauge ausziehbar ist.

Schüttelt man die ätherische Lösung von „unstabilem Chlorin 4“ mit sehr verdünntem Alkali, so zeigt sich eine Änderung des Spektrums: Dieses ist deutlich nach Rot verschoben und außerdem verschwommen; beim Ansäuern tritt wieder das ursprüngliche Spektrum auf. Es ist denkbar, daß unter dem Einfluß des Alkalis eine Verschiebung des einen Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 11 zu einer Cyangruppe hin unter Bildung einer Iminogruppe erfolgt, wie es durch folgende Formulierung veranschaulicht wird:



Auch die pyridinische Lösung von „unstabilem Chlorin 4“ ist rotverschoben gegenüber der Lösung in Aceton oder Äther; beim Zurücktreiben in Äther tritt das alte Spektrum wieder auf. Es dürfte sich hier wohl um eine Molekülverbindung handeln[1]).

Die Diazoessigesterreaktion zeigt einen ähnlichen Effekt: Löst man „unstabiles Chlorin 4“ in Diazoessigester, so tritt Rotverschiebung auf. Nach Treiben in Äther und Zerstören des Diazoessigesters mit verdünnter HCl entsteht wieder das ursprüngliche Spektrum. Kocht man dagegen „unstabiles Chlorin 4“ mit Diazoessigester 3 Stunden auf dem Wasserbad, so ist trotz des Vorhandenseins der Vinylgruppe, deren Anwesenheit an anderer Stelle bewiesen wurde, nach Zerstören des Diazoessigesters keine Blauverschiebung festzustellen. Bei der Meso-Verbindung tritt sogar eine Rotverschiebung auf. Es muß also

[1]) H. Fischer, W. Gottschaldt u. G. Klebs, A. 598, 201 (1932).

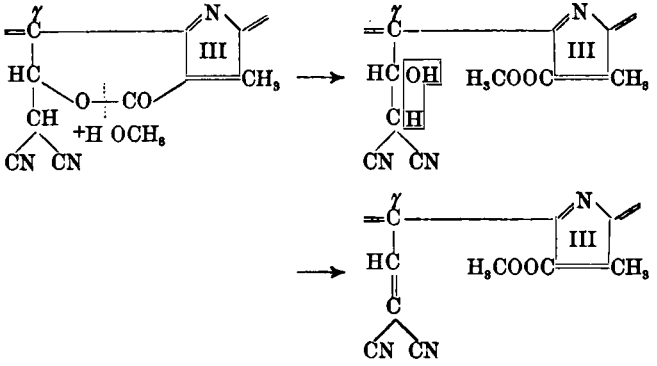
neben der Absättigung der Vinylgruppe noch eine andere Reaktion mit Diazoessigester stattfinden, die eine Rotverschiebung hervorruft. Diese beiden Effekte kompensieren sich, so daß spektroskopisch überhaupt keine Veränderung wahrzunehmen ist. Welcher Art diese sekundäre Reaktion mit Diazoessigester ist, steht noch nicht fest.

Durch Einwirkung von Malodinitril auf Meso-purpurin 5-dimethylester konnte die Meso-Verbindung des „unstabilen Chlorin 4" erhalten werden. Sie ist ebenfalls in Äther schwer löslich und besitzt die für Nitrile charakteristische hohe Extraktionszahl 20—22. Eine Fraktionierung mit dieser Salzsäure ist jedoch nicht zweckmäßig, da hierbei teilweise Verseifung der Propionsäure eintritt und ein Nachverestern wegen des unstabilen Charakters dieses Chlorins nicht möglich ist. Es genügt aber, analog der Vorschrift für die Darstellung der entsprechenden Vinylverbindung (A. **543**, 156) so zu verfahren, daß mit 14-proc. Salzsäure eine Vorfraktion entnommen und der Restäther ohne Fraktionierung eingeengt wird, wobei die Verbindung bereits in krystallisiertem Zustand ausfällt. Die Ätherfarbe ist grün mit einem Stich ins Bräunliche. Das Spektrum nimmt eine Mittelstellung zwischen Chlorin- und Purpurintyp ein; es ist gegen Meso-purpurin 5 sowohl als auch gegen „unstabiles Chlorin 4" blauverschoben. Die Verstärkung der Bande IV ist hier lediglich durch die Anwesenheit der beiden CN-Gruppen bedingt. Die Elementaranalyse ist schwierig durchzuführen und ergibt stets zu tiefe Kohlenstoffwerte, eine Tatsache, die wir schon bei anderen CN-Gruppen enthaltenden Körpern erfuhren, dagegen ergaben die Komplexsalze die von der Theorie geforderten Werte.

Die Meso-Verbindung des „unstabilen Chlorin 4" wurde auch durch katalytische Hydrierung von „unstabilem Chlorin 4" in Aceton erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit Material obig beschriebener Darstellung ergab keine Depression. Dadurch ist bewiesen, daß die Vinylgruppe im „unstabilen Chlorin 4" unversehrt ist. Die katalytische Hydrierung bis zur Leukoverbindung ergab nach Reoxydation lediglich das Spektrum der Meso-Verbindung. „Meso-unstabiles Chlorin 4" gibt im übrigen dieselben Reaktionen wie seine Vinylverbindung.

Vom „unstabilen Chlorin 4“ wurde ferner ein Kupferkomplexsalz, von seiner Meso-Verbindung ein Zinkkomplexsalz dargestellt, die beide in schön krystallisiertem Zustand erhalten wurden und deren Analyse gut stimmende Werte ergab.

Wie bereits erwähnt, gehen „unstabiles Chlorin 4“ und seine Meso-Verbindung beim Verestern unter Farbumschlag und Spektrumsänderung in die entsprechenden Purpurine über. Der Vorgang hierbei dürfte durch folgendes Strukturbild zu erklären sein:



Das beim Verestern von „unstabilem Chlorin 4“ erhaltene Purpurin, das in der Folge als Purpurin 4 bezeichnet werden soll, besitzt 2 Methoxylgruppen, es handelt sich also um einen Diester. Die Elementaranalyse ergab ferner die Anwesenheit von 6 Stickstoffatomen, die Sauerstoffbestimmung weist eindeutig auf 4 Sauerstoffatome hin, so daß an der Konstitution des Purpurin 4 kein Zweifel sein kann. Die analytische Zusammensetzung entspricht der Summenformel $C_{38}H_{38}O_4N_6$. Das Spektrum ist gegenüber Purpurin 5 schwach nach Rot verschoben, besitzt aber im übrigen denselben Typ. Das Purpurin läßt sich mit 14-proc. Salzsäure dem Äther entziehen und krystallisiert aus Aceton-Methylalkohol in gekreuzten Stäbchen vom Schmelzp. 186° (Fig. 3, Tafel). Der Mischschmelzpunkt mit Purpurin 5-dimethylester vom Schmelzp. 194° ergab 160°. Bei der Jodwasserstoffisomerisation von Purpurin 4 entstand dasselbe Porphyrin mit Ringspektrum,

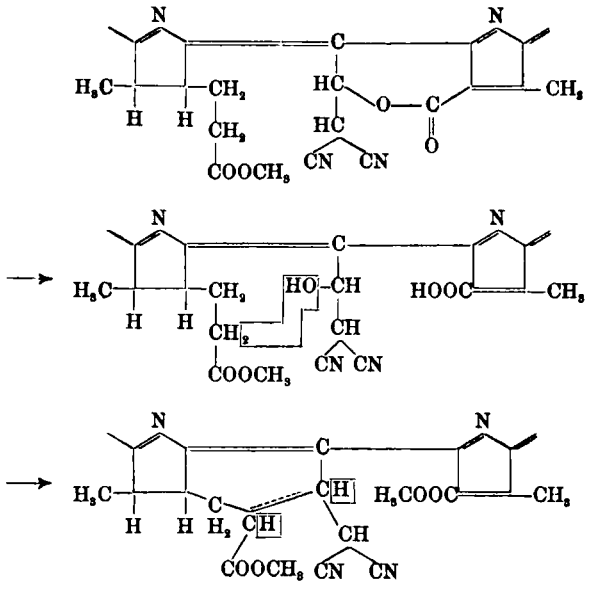
wie bei der analogen Reaktion des „unstabilen Chlorin 4". Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund der Jodwasserstoffisomerisation von Purpurin 5 und seinem dazugehörigen „unstabilen Chlorin 5", wo auch in beiden Fällen das Ringspektrum des Chloroporphyrin e_5 auftritt (vgl. A. **543**, 144 und A. **540**, 244). Purpurin 4 besitzt in Pyridin ein rotverschobenes Spektrum, das beim Treiben in Äther und Auswaschen des Pyridins wieder in das ursprüngliche Spektrum zurückgeht. Beim Kochen in Pyridin entsteht ziemlich quantitativ ein Körper mit scharfem Chlorinspektrum und der Extraktionszahl 15. Das Chlorin konnte jedoch noch nicht krystallisiert erhalten werden. Purpurin 5 unterscheidet sich hierin insofern, als es beim Kochen in Pyridin in Vinylrhodoporphyrin übergeht. Die Hydrierung in Aceton führte zur Meso-Verbindung. Selbst 3-tägige Hydrierung bis zur Leukoverbindung ergab nach Reoxydation lediglich Meso-purpurin 4. Im Falle einer Hydrierung der γ-ständigen Doppelbindung müßte das Purpurinspektrum einem Chlorinspektrum Platz machen; dies ist jedoch nicht der Fall. Die Resistenz der zum Chlorinskelett konjugierten γ-Doppelbindung einer weiteren Hydrierung gegenüber konnte hier erneut bestätigt werden. (Vgl. das Verhalten der Neo-purpurine, A. **540**, 233.) Es ist bis jetzt auch noch nicht gelungen, weder beim Purpurin 3 noch beim Purpurin 5 oder 7 eine Hydrierung der Carbonylgruppe in γ-Stellung zu erzielen. Selbst 2-tägige Hydrierung von Purpurin 5 in Eisessig bei Gegenwart von Palladium ergab fast ausschließlich Meso-purpurin 5. Mit Diazoessigester bildet Purpurin 4 in der Kälte eine rotverschobene Molekülverbindung, die beim Zurücktreiben in Äther und Zerstören des Diazoessigesters wieder verschwindet. Bei 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad und anschließendem Zerstören des Diazoessigesters tritt Blauverschiebung ein, ein Zeichen für das Vorhandensein einer Vinylgruppe im Purpurin 4. Die beim „unstabilen Chlorin 4" beschriebene sekundäre Reaktion mit Diazoessigester findet hier nicht statt.

Schüttelt man Purpurin 4 mit propylalkoholischer Kalilauge unter den Bedingungen der Neo-purpurin-Reaktion

(vgl. A. 538, 165)[1]), so entsteht in geringer Menge Neo-purpurin 4, wie spektroskopisch nachgewiesen wurde (Extraktionszahl 18). Der Restäther enthält einen Körper mit scharfem Chlorinspektrum. Er bleibt beim Verestern stabil und wird noch einer näheren Untersuchung unterzogen. Das Auftreten des Neo-purpurins ist offenbar auf eine Hydrolyse der γ-Seitenkette unter Abspaltung des Malodinitrilrestes und Rückbildung der γ-Formylgruppe zurückzuführen.

Kocht man „unstabiles Chlorin 4" bzw. seine Meso-Verbindung 2 Stunden in Pyridin, so ist spektroskopisch ein neuer verwaschener Streifen im Gelb bei 558 mμ zu beobachten. Die neu entstandene Verbindung (im Versuchsteil als „Körper 558 mμ" bezeichnet) konnte zunächst nicht krystallisiert erhalten werden, da bei der Reaktion als Nebenprodukt ein „unstabiles Chlorin" auftritt, das durch Fraktionierung nicht abgetrennt werden konnte. Erst nach Veresterung und anschließender chromatographischer Reinigung konnte der neue Körper von den noch nicht näher untersuchten Nebenprodukten (vgl. Versuchsteil) getrennt und in schön krystallisiertem Zustand erhalten werden (Fig. 4, Tafel). Die Ätherfarbe ist rotviolett, ähnlich den Neo-purpurinen. Das Spektrum ist 3-bandig und verwaschen; es besitzt weder Ähnlichkeit mit dem eines Chlorins, noch eines Purpurins, erinnert vielmehr an das von Chloroporphyrin e_5-diazomethanester. Der Körper ist jedoch optisch aktiv und gehört auf keinen Fall der Porphyrinreihe an. Bei der Jodwasserstoffisomerisation wurde er zum größten Teil zerstört, lediglich in geringer Menge war spektroskopisch Rhodoporphyrin nachzuweisen. Die Analyse ergab die Anwesenheit von 6 Stickstoffatomen, ferner 2 Methoxylgruppen und lieferte im übrigen dieselben Daten wie Purpurin 4-diester. Es handelt sich offenbar um ein Isomeres von Purpurin 4. Folgendes Reaktionsschema könnte den Vorgang erklären:

[1]) Bei Durchführung der Neo-purpurin-Reaktion beim Purpurin 5 hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die pyridinische Lösung mit 1 Liter Äther zu verdünnen und dann erst das propylalkoholische Kali dazu zu geben.

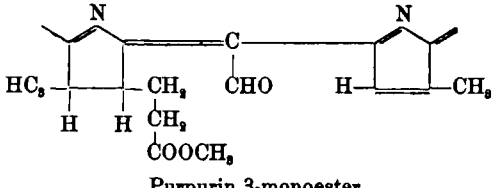


Es ist denkbar, daß beim Kochen in Pyridin der Lactonring teilweise hydrolytisch aufgespalten wird und gleichzeitig H_2O-Abspaltung zur Propionsäure hin erfolgt unter Bildung eines isocyclischen 5- oder 6-Ringes. Vielleicht erfolgt automatisch eine weitere Dehydrierung in dem neu gebildeten Ring, so daß eine neue konjugierte Doppelbindung entsteht, die den eigenartigen spektroskopischen Befund erklären würde. Die Analysen stimmen beim Vinylkörper besser auf einen hydrierten Ring, beim Meso-körper besser auf einen Ring mit konjugierter Doppelbindung. Wir hätten, bei Annahme einer Doppelbindung, einen Körper mit Neopurpurin-konfiguration vor uns. Spektroskopisch stimmt die charakteristische Gelbbande in der Lage mit der von Neo-purpurin 4 ungefähr überein, wohingegen die Intensität eine andere ist, denn bei dem oben beschriebenen Körper handelt es sich, wie bereits erwähnt, um ein verwaschenes Spektrum, während die betreffende Bande beim Neo-purpurin scharf ausgeprägt ist. Allerdings ist im vorliegenden Fall

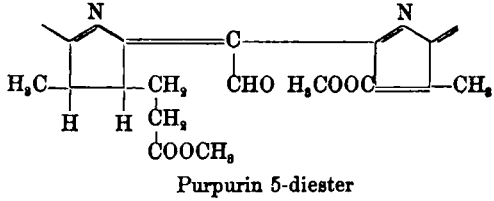
noch ein Rest mit 2 CN-Gruppen zu berücksichtigen, der wohl einen starken Einfluß auf das Spektrum ausüben dürfte. Der neue Körper tritt auch bei der Veresterung des „unstabilen Chlorin 4" in sehr geringer Menge als Nebenprodukt auf. In der Meso-Reihe konnte er neben Meso-purpurin 4 auf diese Weise sogar präparativ in krystallisiertem Zustande isoliert werden. Auch diese Entstehungsweise ist mit obiger Deutung zu erklären. Weitere Untersuchungen mit diesem Körper sind im Gange.

Im Anschluß an diese Ausführungen soll nun eine grundsätzliche Bemerkung über die Körperklasse der Purpurine folgen.

Nach unseren bisherigen Anschauungen verstehen wir unter Purpurinen im allgemeinen Körper der Chlorinreihe, bei denen in γ-Stellung eine CO-Gruppe in Form eines Formyl- oder Glyoxylsäurerestes oder eines Anhydrids vorhanden ist. So ist z. B. Purpurin 3 ein γ-Formyl-pyrrochlorin, Purpurin 5 ein γ-Formyl-rhodochlorin, Purpurin 7 eine Rhodochlorin-γ-glyoxylsäure, Purpurin 18[1]) ein Rhodochlorin-γ-carbonsäure-anhydrid.

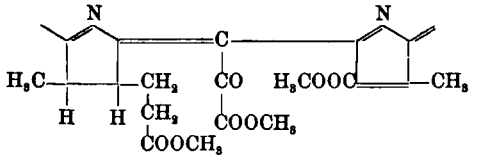


Purpurin 3-monoester

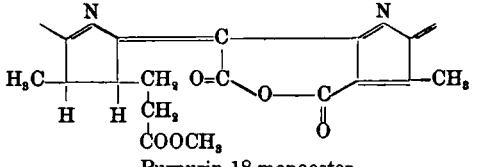


Purpurin 5-diester

[1]) Während sich bei den übrigen Purpurinen die beigefügte Zahl auf die Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül bezieht, ist sie bei Purpurin 18 auf die Salzsäurezahl bezogen.



Purpurin 7-triester



Purpurin 18-monoester

Die Ätherfarbe der Purpurine wechselt von Olivgrün über Rotbraun bis zu Rotviolett. Charakteristisch für die Purpurine sind ihre spektroskopischen Erscheinungen. Verglichen mit einem Chlorinspektrum ist bei den Purpurinen die Bande IV stark ausgeprägt; meist ist ihre Intensität sogar größer als die von Bande V. Auch Bande I ist breiter als bei den Chlorinen; ferner ist das ganze Spektrum im Vergleich zum zugrundeliegenden Chlorin beträchtlich nach Rot verschoben (vgl. in Fig. 5 Phyllochlorin und Purpurin 3) (vgl. Fig. 5, Tafel).

Purpurin 5 und 7 entstehen durch Verestern ihrer entsprechenden „unstabilen Chlorine" unter gleichzeitigem Farbumschlag von Grün nach Rotbraun (vgl. A. **531**, 218 u. 221, sowie A. **540**, 244). Purpurin 18 entsteht durch Eindampfen der ätherischen Lösung des „unstabilen Chlorin 7" unter Ameisensäureabspaltung (vgl. A. **498**, 208). Beim Purpurin 3 indessen ist kein entsprechendes „unstabiles Chlorin" möglich, da hier die zu seiner Bildung notwendige Carboxylgruppe in 6-Stellung fehlt. Purpurin 3 besitzt in unverestertem und verestertem Zustand dasselbe Spektrum.

Auf Grund der Untersuchungen über die Einwirkung von Malodinitril auf Purpurin 5 konnte gezeigt werden, daß zur Erzeugung eines Purpurintyps das Vorhandensein eines O-Atoms in γ-Stellung in Form einer CO-Gruppe nicht notwendig ist, sondern daß diese Erscheinung ganz allgemein

durch das Auftreten einer konjugierten Doppelbindung in γ-Stellung hervorgerufen wird. In diesem Sinne wird auch das Spektrum von Purpurin 3-oxim[1]), sowie der Kondensationsprodukte von Purpurin 3 mit Malodinitril[2]), Nitromethan und Cyanessigester[3]) erklärlich (vgl. Fig. 5, Tafel).

Es dürfte daher zweckmäßig sein, sämtliche Derivate der Clorinreihe, die eine γ-ständige, zum Chloringerüst konjugierte Doppelbindung besitzen, schlechthin als Purpurine zu bezeichnen. Darunter fallen also sämtliche in Fig. 5 angeführten Verbindungen (mit Ausnahme von Phyllochlorin).

Weiterhin sollen diejenigen Purpurine, die eine Carbonsäure in 6-Stellung besitzen, die also aus einem „unstabilen Chlorin" entstehen, als *Purpurine erster Ordnung*, während diejenigen, welche in 6-Stellung nur 1 H-Atom besitzen, als *Purpurine zweiter Ordnung* bezeichnet werden.

Purpurine erster Ordnung sind also Derivate des *Rhodochlorins*, welche in der γ-ständigen Seitenkette eine konjugierte Doppelbindung besitzen. Zu ihnen gehören Purpurin 5, Purpurin 7, Purpurin 18, sowie das in dieser Arbeit neu beschriebene Purpurin 4. Zu jedem dieser Körper gehört ein entsprechendes „unstabiles Chlorin".

Purpurine zweiter Ordnung sind Derivate des *Pyrrochlorins*, welche in der γ-Stellung eine konjugierte Doppelbindung besitzen. Zu ihnen gehören Purpurin 3, dessen Oxim, sowie dessen bis jetzt bekannte Kondensationsprodukte mit Malodinitril, Nitromethan und Cyanessigester. Auch die noch unbekannte Pyrrochlorin-γ-glyoxylsäure wird dieser Klasse einzuordnen sein. Die Purpurine zweiter Ordnung besitzen keine entsprechenden „unstabilen Chlorine", da ihnen die zu ihrer Bildung notwendige Carbonsäure in 6-Stellung fehlt.

Zum Schluß seien noch die Ergebnisse einiger Versuche, die mit dem neu dargestellten Purpurin 5-monoester durchgeführt wurden, beschrieben.

---

[1]) H. Fischer u. K. Kahr, A. **531**, 243 (1937).
[2]) H. Fischer u. M. Strell, A. **543**, 147 (1940).
[3]) Diplomarbeit Fritz Gerner, Techn. Hochschule, München 1940.

Die in A. **540** an Purpurin 5-diester beschriebene Isopurpurin-Reaktion verläuft auch beim Purpurin 5-monoester quantitativ. Dagegen versagt die Neo-purpurin-Reaktion beim Purpurin 5-monoester vollständig. Es ist auffällig, welchen Einfluß eine veresterte bzw. unveresterte Propionsäure auf die Reaktionsfähigkeit des Chlorinsystems ausübt[1]).

Das ebenfalls neu dargestellte Purpurin 5-di-ester-Zinkkomplexsalz zeigt zwar die Neo-purpurin-Reaktion, jedoch ist die Ausbeute geringer als beim Purpurin 5.

Kocht man Purpurin 5-monoester in Pyridin, so tritt bereits nach 1—$1^1/_2$ Stunden quantitativ Vinyl-rhodoporphyrin auf, während im Falle des Purpurin 5-diesters nach dieser Zeit nur in geringer Menge Porphyrinbildung zu beobachten ist. Die Malodinitrilreaktion verläuft positiv wie beim Purpurin 5-diester. Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Purpurin 5-diester beobachteten wir Chlorinspektrum[2]). Dieselbe Erscheinung trat beim Monoester auf. Es scheint sich jedoch in beiden Fällen nicht um eine Oximierung der γ-Formylgruppe zu handeln, da nach den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen über den Einfluß einer γ-ständigen, konjugierten Doppelbindung auf das Spektrum in diesem Falle ein purpurin-ähnlicher Typ zu erwarten wäre, in Übereinstimmung mit dem Spektrum des Purpurin 3-oxims. Die Reaktion mit Hydroxylamin scheint vielmehr in jene Klasse von Reaktionen zu gehören, wonach Purpurine mit organischen Basen wie z. B. Äthylamin, Hydrazin, Piperidin, Chlorinspektren ergeben[3]). Da hierbei meist komplizierte Chloringemische mit gleichen Salzsäurezahlen und gleichen Spektren auftreten, sind die Untersuchungen hierüber sehr erschwert.

Versuche.

Kupferkomplexsalz von „unstabilem Chlorin 4".

50 mg „unstabiler Chlorin 4"-monomethylester[4]) werden in einigen ccm Aceton gelöst, 50 ccm Methylalkohol dazu-

[1]) Vgl. dazu A. **531**, 215 (1937).
[2]) Vgl. A. **543**, 145 (1940). [3]) Vgl. A. **543**, 146 (1940).
[4]) H. Fischer u. M. Strell, A. **543**, 156 (1940).

gegeben und mit 100 mg Kupferacetat 5 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Es wird in Äther gegeben, gewaschen und auf wenige ccm eingeengt, wobei das Kupfersalz ausfällt. Aus Aceton–Methylalkohol krystallisiert das Komplexsalz in rhombischen Blättchen, Schmelzp. über 320°.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert; das Kupfersalz ist in reinem Zustand bereits in Aceton schwer löslich und krystallisiert aus.

3,824 mg Subst. (bei 90° i. Hochv. getr.): 8,995 mg CO_2, 1,746 mg H_2O, 0,412 mg CuO. — 3,888 mg Subst.: 0,364 ccm N_2 (18°, 723 mm). — 4,064 mg Subst.: 1,450 mg AgJ.

$C_{37}H_{34}O_4N_6Cu$ (690,3)

Ber.	C	64,38	H	4,97	N	12,18	OCH_3	4,49	Cu 9,21
Gef.	„	64,15	„	5,11	„	11,99	„	4,71	„ 8,61.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. $\underbrace{665{,}3—627{,}3}_{646{,}3}$; II. 592 (Max.); III. 540 (Max.); IV. 508,5 (Max.); V. 467 (Max.); End.-Abs. 432.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, II, III, V.

Spezifische Drehung: 16 mg Subst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1 dm-Rohr. $\alpha = +\ 0{,}08°$ (weißes Licht); $[\alpha]_{20} = +\ 496°$ (± 50°).

Meso-„unstabiler Chlorin 4"-monomethylester.

400 mg Meso-purpurin 5-dimethylester werden in 60 ccm Pyridin gelöst, 3 g Malodinitril und eine Spatelspitze wasserfreier Soda dazugegeben und 4 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird in Äther gegeben und mit viel Wasser und verdünnter Salzsäure so lange Pyridin und überschüssiges Malodinitril herausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr rötlich abläuft. Nachdem mit 14-proc. Salzsäure wenig Ausgangsmaterial entfernt worden ist, wäscht man die restliche Ätherlösung und engt ein, wobei das Chlorin bereits auskrystallisiert. Ausbeute 300—350 mg. Schmelzpunkt 230°.

Zur Analyse wurde 3-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt, wobei das Chlorin in schräg abgeschnittenen Prismen auskrystallisiert.

4,372 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 11,152 mg CO_2, 2,299 mg H_2O. — 4,015 mg Subst.: 0,495 ccm N_2 (24°, 718 mm). — 4,709 mg Subst.: 1,683 mg AgJ. — 3,625 mg Subst.: 0,425 mg H_2O.

$C_{37}H_{38}O_4N_6$ (630,7)

Ber.	C	70,45	H	6,07	N	13,33	OCH_3	4,92	O 10,15
Gef.	„	69,57	„	5,89	„	13,39	„	4,72	„ 10,41.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. $\underbrace{678{,}0-646{,}0}_{662{,}0}$; II. 605 (Max.); III. nicht erkennbar;

IV. $\underbrace{543{,}0-529{,}0}_{536{,}0}$; V. $\underbrace{512{,}5-491{,}0}_{501{,}8}$; VI. $\simeq 468$; End.-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, VI, III.

Spezifische Drehung: 25 mg Subst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1 dm-Rohr. $\alpha = 0{,}025-0{,}035°$ (rotes Licht); $[\alpha]_{20} = \simeq +120°$.

Zinkkomplexsalz von Meso-„unstabilem Chlorin 4".

Darstellung analog der Beschreibung von „unstabilem Chlorin 4"-kupferkomplexsalz unter Verwendung von Zinkacetat. Das Zinksalz krystallisiert aus Aceton-Methylalkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 210°. Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert, mit Methylalkohol gefällt und ziemlich stark eingeengt.

3,021 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 7,067 mg CO_2, 1,512 mg H_2O, 0,317 mg ZnO. — 3,568 mg Subst.: 0,368 ccm N_2 (26°, 725 mm). — 4,189 mg Subst.: 1,455 mg AgJ.

$C_{37}H_{36}O_4N_6Zn$ (694,1)

Ber.	C	64,02	H	5,23	N	12,12	OCH_3	4,47	Zn 9,42
Gef.	„	63,80	„	5,60	„	11,23	„	4,59	„ 8,43.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. $\underbrace{661{,}0-629{,}0}_{645{,}0}$; II. 599 (Max.); III. 560 (Max.); IV. 515 (Max.), sehr schwach; End.-Abs. nicht erkenntlich.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II, III, IV.

Spezifische Drehung: 5,5 mg Subst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1 dm-Rohr. $\alpha = +0{,}11°$ (weißes Licht). $[\alpha]_{20} = +2000°$ ($\pm 200°$).

Purpurin 4-dimethylester.

400 mg Purpurin 5-dimethylester werden in etwa 60 ccm Pyridin gelöst, 3 g Malodinitril und eine Spatelspitze wasserfreier Soda dazugegeben und 3—4 Tage stehen gelassen.

Es wird in Äther gegeben und Pyridin sowie überschüssiges Malodinitril mit viel H_2O und verdünnter Salzsäure entfernt. Mit 14-proc. Salzsäure wird wenig Ausgangsmaterial entnommen; die restliche Ätherlösung wird gewaschen und mit einer destillierten ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 8 g Nitrosomethylharnstoff) eine Stunde lang verestert. Nach Zerstören des Diazomethans mit sehr verdünnter Salzsäure wird mit 14-proc. Salzsäure das Purpurin ausgezogen und durch Verdünnen in frischen Äther überführt. Die Ätherlösung wird gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Purpurin wird mit Methylalkohol gefällt. Es krystallisiert aus Aceton–Methylalkohol in gekreuzten Stäbchen vom Schmelzp. 186°.

Zur Analyse wurde 3-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

2,589 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 6,723 mg CO_2, 1,462 mg H_2O. — 3,655 mg Subst.: 0,432 ccm N_2 (21°, 724 mm). — 4,279 mg Subst.: 3,177 mg AgJ. — 6,777 mg Subst.: 0,762 mg H_2O.

$C_{38}H_{38}O_4N_6$ (642,7)

Ber.	C 71,01	H 5,96	N 13,08	OCH_3 9,65	O 9,66
Gef.	„ 70,82	„ 6,32	„ 13,07	„ 9,81	„ 9,96.

Spektrum in Aceton–Äther:

I. $\underbrace{714{,}0—673{,}5}_{693{,}8}$; II. 631,4 (Max.) schwach; III. sehr schwach, nicht meßbar; IV. $\underbrace{550{,}0—536{,}8}_{543{,}4}$; V. $\underbrace{512{,}8—500{,}0}_{506{,}4}$; VI. 479 (sehr schwach); End.-Abs. 437.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, V, II, VI, III.

Spezifische Drehung: 3,4 mg Subst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1 dm-Rohr.

$\alpha = +\ 0{,}02°$ ($\pm$ 0,01) (rotes Licht); $[\alpha]_{20}^{690} = \simeq +\ 590°$.

$\alpha = +\ 0{,}10°$ (weißes Licht); $[\alpha]_{20} = +\ 2980°$.

Meso-purpurin 4-dimethylester.

100 mg Meso-„unstabiler Chlorin"-monomethylester werden in 50 ccm Aceton gelöst und mit einer destillierten ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 5 g Nitrosomethylharnstoff) eine Stunde lang verestert. Das Diazomethan

wird abdestilliert und die Acetonlösung mit Methylalkohol versetzt, wobei das Purpurin in spießigen Nadeln vom Schmelzp. 196° auskrystallisiert.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,412 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 11,373 mg CO_2, 2,593 mg H_2O. — 3,845 mg Subst.: 0,473 ccm N_2 (28°, 716 mm).

$C_{38}H_{40}O_4N_6$ (644,7) Ber. C 70,77 H 6,26 N 13,04
Gef. „ 70,30 „ 6,58 „ 13,14.

Eine Probe wurde kurz auf 208° erhitzt; es resultierte lediglich Ausgangsmaterial.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. 703,0—661,0; 682,0 II. 624,0 (Max.); III. nicht erkennbar;
IV. 546,5—531,5; 539,0 V. 512,5—494,0; 503,3 VI. 472 (Max.); End-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, V, II, VI, III.

Verhalten von „unstabilem Chlorin 4"-methylester beim Kochen in Pyridin.

(„Körper 558 mμ").

200 mg „unstabiler Chlorin 4"-methylester werden 2 Stunden in Pyridin auf dem Sandbad gekocht. Eine spektroskopische Probe läßt erkennen, daß außer dem Chlorinspektrum ein zusätzlicher neuer Streifen im Gelb bei 558 mμ entstanden ist. Die pyridinische Lösung wird nun in Äther gegeben, mit verdünnter Salzsäure das Pyridin herausgewaschen und mit 8-proc. Salzsäure in geringer Menge eine Vorfraktion entnommen. Die Hauptmenge wird mit 14-proc. Salzsäure entzogen und unter Verdünnen in frischen Äther getrieben. Um das Gemisch von „unstabilem Chlorin" und dem neu entstandenen Körper zu trennen, wird mit Diazomethan verestert, wobei das „unstabile Chlorin" in Purpurin übergeht. Hierbei wird der oben beschriebene Gelbstreifen scheinbar verstärkt, was aber lediglich auf das als Nebenprodukt sich bildende Purpurin zurückzuführen ist. Die Trennung der beiden Körper erfolgt auf chromatographischem Wege über Aluminiumoxyd, wobei

mit Äther eluiert wird. Während das Purpurin vom Aluminiumoxyd festgehalten wird, ist der neu entstandene Körper mit Äther herauszuwaschen. Er krystallisiert bereits aus Äther in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 257°.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,084 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,600 mg CO_2, 2,180 mg H_2O. — 3,710 mg Subst.: 0,434 ccm N_2 (22°, 725 mm). — 3,813 mg Subst.: 2,888 mg AgJ.

$C_{38}H_{38}O_4N_6$ (642,7)	Ber.	C	71,01	H	5,96	N	13,08	OCH_3	9,65
$C_{38}H_{36}O_4N_6$ (640,7)	„	„	71,23	„	5,66	„	13,12	„	9,68
	Gef.	„	70,79	„	5,97	„	12,91	„	10,01.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. $\underset{699,5}{\underbrace{724,8—674,2}}$; II. 558 (Max.) verwaschen; III. 497,5 (Max.) verwaschen; End.-Abs. 457.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II, III.

Spezifische Drehung: 5 mg Subst. in 100 ccm Aceton, 1 dm-Rohr.

$\alpha = \simeq + 0{,}03°$ (weißes Licht); $[\alpha]_{20} = \simeq + 600°$.

Auf analoge Weise wurde die entsprechende *Meso-Verbindung* dargestellt. Die Verbindung krystallisiert aus Aceton–Methylalkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 245°. Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

3,754 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 9,818 mg CO_2, 2,016 mg H_2O. — 4,445 mg Subst.: 3,054 mg AgJ.

$C_{38}H_{40}O_4N_6$ (644,7)	Ber.	C	70,77	H	6,26			OCH_3	9,63
$C_{38}H_{38}O_4N_6$ (642,7)	„	„	71,01	„	5,96			„	9,65
	Gef.	„	71,33	„	6,01			„	9,08.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. $\underset{682,0}{\underbrace{704,5—659,5}}$; II. 553 (Max.) verwaschen; III. 459 (Max.) verwaschen; End.-Abs. 454.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II, III.

Purpurin 5-monomethylester.

100 mg Purpurin 5-dimethylester werden 2 Tage lang in 20-proc. Salzsäure stehen gelassen. Eine Probe, in Äther

getrieben, zeigt an, daß nach dieser Zeit alles Material mit Alkali ausgezogen werden kann. Es wird nun alles in Äther gegeben, mit 10-proc. Salzsäure die Hauptmenge entzogen und durch Verdünnen in frischen Äther getrieben. Mit 8-proc. Salzsäure wird sodann nochmals umfraktioniert, die Ätherlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt, wobei das Purpurin in rhombischen Platten auskrystallisiert. Schmelzp. 220° unter Aufschäumen.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,198 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,806 mg CO_2, 2,230 mg H_2O. — 3,230 mg Subst.: 0,289 ccm N_2 (23°, 719 mm). — 4,253 mg Subst.: 1,855 mg AgJ.

$C_{34}H_{36}O_5N_4$ (580,3)	Ber.	C 70,31	H 6,25	N 9,66	OCH_3 5,35
	Gef.	„ 70,20	„ 5,94	„ 9,76	„ 5,76.

Das *Spektrum* ist identisch mit dem von Purpurin 5-dimethylester.

Eine Probe des Purpurin 5-monomethylesters wurde kurz über den Schmelzpunkt erhitzt, es resultierte quantitativ alkalilösliches Vinyl-rhodoporphyrin.

Spezifische Drehung: 16 mg Subst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr.

$$\alpha = +\,0{,}04^\circ \text{ (weißes Licht)}; \quad [\alpha]_{20} = +\,250^\circ.$$

Zinkkomplexsalz von Purpurin 5-dimethylester.

100 mg Purpurin 5-dimethylester werden in einigen ccm Aceton gelöst und mit einer methylalkoholischen Zinkacetatlösung 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dieser Zeit wird in Äther gegeben, gewaschen und eingeengt. Das Komplexsalz krystallisiert nach Zugabe von Methylalkohol in Platten vom Schmelzp. 165° aus.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

3,385 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. getr.): 7,940 mg CO_2, 1,698 mg H_2O, 0,415 mg ZnO. — 3,332 mg Subst.: 0,257 ccm N_2 (22°, 719 mm). — 3,720 mg Subst.: 2,659 mg AgJ.

	$C_{35}H_{36}O_5N_4Zn$ (592,3)				
Ber.	C 63,86	H 5,52	N 8,52	OCH_3 9,43	Zn 9,94
Gef.	„ 63,97	„ 5,61	„ 8,35	„ 9,44	„ 9,85.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. 684,3—636,8; II. 607 (Max.); III. 569,2 (Max.); IV. 516 (Max.)
660,8

verwaschen; V. 485 (Max.) sehr schwach; End.-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, IV, II, V.

Chlorin e_6-dimethylester (Propionsäure unverestert).

100 mg Chlorin e_6-triester werden in 30 ccm 20-proc. Salzsäure gelöst und 8—10 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit kann mit Alkali alles Material der ätherischen Lösung entzogen werden. Es wird unter Verdünnen in Äther gegeben, mit 3-proc. Salzsäure eine Vorfraktion entnommen und die Hauptmenge mit 8-proc. Salzsäure unter Verdünnen in frischen Äther getrieben. Die Ätherlösung wird wie üblich gewaschen, eingeengt und mit Methylalkohol gefällt, wobei das Chlorin in großen Nadeln vom Schmelzpunkt 225° auskrystallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergab keine Depression. Bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt Bildung von alkalilöslichem Vinyl-rhodoporphyrin.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,240 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 3,040 mg AgJ.

Ber. $2\,OCH_3$ 9,94 Gef. OCH_3 9,47.

Das *Spektrum* ist identisch mit dem von Chlorin e_6-trimethylester.

[Mitteilungen aus dem organ.-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

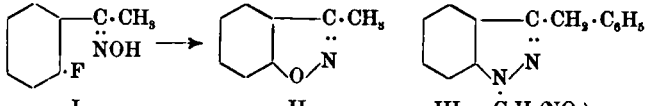
Zur Kenntnis der Benzisoxazole. IV[1];

von *Walther Borsche* und *Mechtild Wagner-Roemmich.*

(Eingelaufen am 11. November 1940.)

Die vorliegende Mitteilung enthält einige Ergänzungen zur II. und III. Abhandlung der Reihe, die sich bei der Weiterführung der früheren Versuche ergeben haben.

Wir haben zunächst aus 2-Fluor-benzonitril und Methyl-Mg-jodid das bisher noch unbekannte *2-Fluor-acetophenon* dargestellt und sein *Oxim* (I) durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge in *3-Methyl-benzisoxazol* (II) verwandelt:



I II III $C_6H_3(NO_2)_3$

Der Ringschluß vollzieht sich in diesem Fall ebenso glatt wie bei den Oximen des 2-Brom-acetophenons und des 2-Fluor-benzophenons. Daraus folgt erneut, daß für den Übergang der Oxime von 2-halogenierten Acylbenzolen in Benzisoxazole entgegen der Ansicht von Viktor Meyer nicht nur die Haftfestigkeit des Halogens am Benzolkern beziehungsweise ihre Verminderung durch C(:NOH).Ar maßgebend ist, sondern daß dabei auch noch andere Umstände mitwirken.

Den Rest unseres 2-Fluor-benzonitrils haben wir zur Synthese des *2-Fluor-propiophenons* verwandt und in anderem Zusammenhang auch noch *2-Methyl-acetophenon* und *2-Methoxy-acetophenon* aus den entsprechenden Nitrilen synthetisiert. 2-Methoxy-acetophenon ist auch durch Methylierung

[1]) III. Abhandlung: A. 541, 283 (1939).

von 2-Oxy-acetophenon gut zugänglich[1]). Dagegen dürfte 2-Methyl-acetophenon nach dem neuen Verfahren erheblich bequemer zu beschaffen sein als auf den bisher benutzten Wegen[2]).

Cyclohexyl-Mg-chlorid oder -bromid mit 2-Brom-benzonitril in Reaktion zu bringen, ist uns nicht gelungen. Ebenso haben wir uns nochmals vergeblich bemüht, Isopropyl-Mg-bromid an 2-Brom-benzonitril zu addieren. Es liegt nahe, daraus zu schließen, daß Grignard-Verbindungen mit sekundär gebundenem .MgHlg nicht fähig sind, sich an 2-Brom-benzonitril anzulagern.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir bei der Identifizierung von 2-Bromphenyl-benzyl-keton mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin infolge einer scheinbar unwesentlichen Veränderung der Versuchsbedingungen nicht sein früher beschriebenes 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon, sondern das erheblich höher schmelzende *1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-benzyl-iso-indazol* (III) erhielten.

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit 2-Fluor-benzonitril.

2-Fluor-benzonitril. 13,9 g (0,1 Mol) 2-Fluor-benzamid[3]) werden mit 40 g Thionylchlorid 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann treibt man das überschüssige Thionylchlorid ab und destilliert den Rückstand i. V. Farbloses Öl vom Siedep.$_{21\ mm}$ 90°; Ausbeute 10—11 g.

11,5 mg Subst.: 29,2 mg CO_2, 3,4 mg H_2O.

C_7H_4NF	Ber.	C 69,42	H 3,31
	Gef.	„ 69,25	„ 3,31.

2-Fluor-acetophenon: Man läßt eine Lösung von 6 g Nitril (0,05 Mol) langsam zu einer eisgekühlten Lösung der Grignard-Verbindung aus 21 g Methyljodid in 60 ccm Äther tropfen. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, destilliert man den Äther ab, erhitzt den Rückstand $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad und arbeitet danach auf wie üblich[4]). Das Keton bildet eine farblose Flüssigkeit

---

[1]) v. Auwers, A. **408**, 246 (1915).

[2]) Vgl. darüber Klages, B. **32**, 1561 (1899); Eykman und Bergeman, C. **1905**, I, 817; v. Auwers, A. **408**, 242 (1915).

[3]) Aus 2-Fluor-benzoylchlorid nach H. Meyer und A. Hub [M. **31**, 933 (1910)]. Die Fluor-benzoesäure dafür gewannen wir aus Anthranilsäure-ester nach den Angaben von G. Schiemann [J. pr. (2) **140**, 111 (1934)].

[4]) Vgl. dazu Reichstein, Grüssner u. Zschokke, Helv. Chim. acta **15**, 1071 (1932).

vom Siedep.$_{16\,mm}$ 80—85°. Ausbeute etwa 60 Proc. d. Th. Sein *Semicarbazon* krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 193°.

13,4 mg Subst.: 27,3 mg CO_2, 6,1 mg H_2O. — 26,6 mg Subst.: 5,05 ccm N (24°, 757 mm).

$C_9H_{10}ON_3F$	Ber.	C 55,38	H 5,13	N 21,54
	Gef.	„ 55,56	„ 5,09	„ 21,73.

2-Fluor-acetophenon-oxim: 2,8 g des Ketons in 15 ccm Methanol werden 8 Stunden mit 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 4 g Kaliumacetat gekocht, dann mit Wasser ausgespritzt. Das zunächst als Öl ausfallende Oxim erstarrt beim Aufbewahren im Eisschrank. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wird deshalb am besten durch Destillation i. V. gereinigt und schmilzt danach bei 72—74°.

33,1 mg Subst.: 2,65 ccm N (20°, 752 mm).

C_8H_8ONF Ber. N 9,15 Gef. N 9,22.

3-Methyl-benzisoxazol: 1,5 g des vorigen (0,01 Mol) wurden mit 5 ccm Methanol und 5,5 ccm 4 n-Kalilauge einen Tag lang auf 135—140° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Methyl-benzisoxazol als rotes Öl aus dem Reaktionsgemisch abgesetzt. Es destillierte wie früher[1]) unter 16 mm bei 108—110° als farbloses, in einer Kältemischung schnell erstarrendes Öl. Ausbeute 1,1 g (85 Proc. d. Th.).

2-Fluor-propiophenon: 2,4 g 2-Fluor-benzonitril (0,02 Mol) wurden wie oben mit der Grignard-Lösung aus 9,5 g Äthyljodid in Reaktion gebracht. Sie lieferten 2,1 g Keton vom Siedep.$_{19\,mm}$ 95—99° als farbloses, nicht erstarrendes Öl.

11,9 mg Subst.: 31,1 mg CO_2, 7,4 mg H_2O.

C_9H_9OF Ber. C 71,05 H 5,92 Gef. C 71,27 H 6,02.

Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol bei 170°.

22,2 mg Subst.: 3,36 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_4F$ Ber. N 16,87 Gef. N 17,16.

II. 2-Methyl-acetophenon.

5,85 g 2-Tolunitril (0,05 Mol) in 100 ccm Äther gaben nach zweitägigem Kochen mit 3 Mol Methyl-Mg-jodid 3,6 g 2-Methyl-acetophenon, nach dem Verfahren von Reichstein, Grüssner und Zschokke (vgl. oben) 5,9 g. Sein 2,4-*Dinitrophenyl-hydrazon* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161°. Das *Semicarbazon* krystalli-

[1]) A. **541**, 286 (1939).

sierte aus dem gleichen Lösungsmittel in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 211° (v. Auwers, a. a. O.: 203°).

35,5 mg Subst.: 6,9 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$ Ber. N 21,99 Gef. N 22,16.

Das daraus zurückgewonnene Keton kochte unter 15 mm bei 92° (v. Auwers: Siedep. 17 mm 92—93°).

12,0 mg Subst.: 35,4 mg CO_2, 8,0 mg H_2O.

$C_9H_{10}O$ Ber. C 80,59 H 7,46 Gef. C 80,45 H 7,45.

III. 2-Methoxy-acetophenon.

Die Ausbeute an Keton aus 6,65 g 2-Methoxy-benzonitril betrug bei 16-stündigem Kochen des Reaktionsgemisches 3,4 g, nach dem Verfahren von Reichstein, Grüssner und Zschokke 6 g. Sein *Semicarbazon* krystallisierte aus Alkohol in farblosen, derben Prismen vom Schmelzp. 181°. (v. Auwers 182—183°).

23,4 mg Subst.: 4,13 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 20,29 Gef. N 20,41.

Das daraus zurückgewonnene Keton sott unter 16 mm bei 122—124°.

9,0 mg Subst.: 23,8 mg CO_2, 5,5 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_2$ Ber. C 72,00 H 6,67 Gef. C 72,12 H 6,84.

Das *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* kam aus Alkohol in braunroten, bis 160° schmelzenden Nadeln heraus.

18,1 mg Subst.: 2,68 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ Ber. N 16,97 Gef. N 17,04.

IV. 1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-benzyl-iso-indazol (III.).

Dieser Stoff entsteht, wenn man 2-Bromphenyl-benzylketon einige Minuten mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in methanolischer Salzsäure kocht. Er bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigester orangerote Blättchen vom Schmelzp. 199—200°.

8,3 mg Subst.: 19,5 mg CO_2, 2,75 mg H_2O. — 11,65 mg Subst.: 1,56 ccm N (26°, 755 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_4$ Ber. C 64,17 H 3,74 N 14,97
Gef. „ 64,07 „ 3,71 „ 15,12.

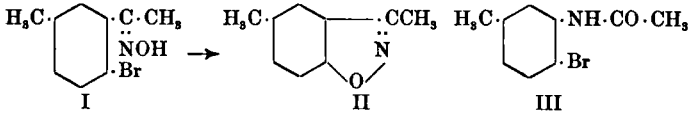
Zur Kenntnis der Benzisoxazole. V.

Die Acetylierung von 4-, 2- und 3-Brom-toluol nach Friedel-Crafts[1]);

von *Walther Borsche* und *Alfred Herbert.*

(Eingelaufen am 21. Januar 1941.)

Wie in der III. Abhandlung dieser Reihe mitgeteilt wurde, haben Borsche und Scriba das Oxim des 3-Aceto-4-brom-toluols (I) entgegen den Angaben von Claus durch Alkalilauge ohne jede Schwierigkeit in 3,5-Dimethyl-benzisoxazol (II) überführen können[2]):



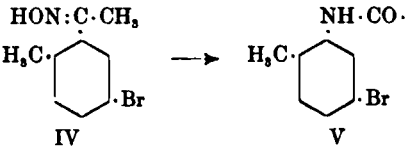
I II III

Dadurch wurde es nötig, die Konstitution des von Claus benutzten Ketons, das er durch Acetylierung von 4-Brom-toluol nach Friedel-Crafts gewonnen und für 3-Aceto-4-brom-toluol gehalten hatte, zu ermitteln und im Zusammenhang damit auch die Angaben des Schrifttums über die Acetylierung von 2-Brom-toluol und 3-Brom-toluol nachzuprüfen.

Die *Acetylierung des 4-Brom-toluols* haben wir zunächst in genauem Anschluß an die Veröffentlichung von Claus[3]) bzw. an die unter seiner Leitung entstandenen Dissertationen von W. Neukranz (Freiburg i. B. 1891) und E. Wieland (Freiburg i. B. 1892) mit überschüssigem Acetylchlorid als Verdünnungsmittel vorgenommen. Aus der um 260° siedenden Hauptfraktion des Reaktionsproduktes haben Claus und Mitarbeiter durch Oximieren in alkalischer Lösung zunächst ein Harz und daraus ein krystallisiertes *Aceto-brom-toluol-oxim*

[1]) IV. Abhandlung: A. **546**, 273 (1941).
[2]) A. **541**, 283 (1939).
[3]) J. pr. [2] **46**, 26 (1892).

vom Schmelzp. 109° erhalten, das bei der Beckmannschen Umlagerung ein *Acetamino-brom-toluol vom Schmelzp. 164°* ergab. Claus hat letzteres als *3-Acetamino-4-brom-toluol* (III) betrachtet und sich seiner u. a. als Beweis für die entsprechende Stellung der Substituenten in seinem Aceto-4-brom-toluol bedient. Er hat aber dabei nicht bedacht, daß unter den oben angegebenen Bedingungen 3-Aceto-4-brom-toluol-oxim in 3,5-Dimethyl-benzisoxazol übergeht, und daß deshalb das bei 109° schmelzende Oxim anders konstituiert sein mußte. Wir haben es in der Tat durch Vergleich mit einem Kontrollpräparat leicht als *Oxim des 2-Aceto-4-brom-toluols* (IV) charakterisieren können.



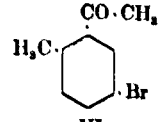
IV V

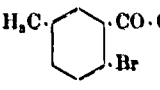
Das *Acetamino-brom-totuol vom Schmelzp. 164° ist also nicht das 3,4-, sondern das 2,4-Derivat* (V).

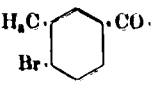
Claus hätte seinen Irrtum bemerken müssen, wenn er es wirklich genau mit dem 3-Acetamino-4-brom-toluol von Neville und Winther (III)[1]), das bei 114° schmilzt, verglichen hätte. Er hat sich aber damit begnügt, ihre Angaben über die Darstellung von III nachzuarbeiten und sie „im ganzen bestätigt zu finden". Augenscheinlich ist er dem Unterschied zwischen den Schmelzpunkten seines eigenen und des Neville-Wintherschen Acetamino-4-brom-toluols nicht weiter nachgegangen, weil er das Aceto-brom-toluol, aus dem er das Oxim vom Schmelzp. 109° gewonnen hatte, für einheitlich hielt und seine Konstitution schon auf andere Weise, durch Oxydation zu *„5-Methyl-2-brom-benzoesäure" vom Schmelzp. 154—155°* und *4-Brom-isophtalsäure* gesichert zu haben glaubte. Nach dem Verhalten des Ketons bei der Oximierung schien uns aber seine Einheitlichkeit sehr fraglich. Wir haben sie deshalb mit einem Ketonreagens geprüft, das leichter zu krystallisierten Derivaten führt als

[1]) B. **13**, 972 (1880).

Hydroxylamin, nämlich mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, und haben dabei die *2,4-Dinitrophenyl-hydrazone folgender 3 Ketone* bekommen: *3-Acetyl-4-brom-toluol* (VI), *3-Acetyl-4-brom-toluol* (VII), *5-Acetyl-2-brom-toluol* (VIII)


VI


VII


VIII

außerdem aus dem hauptsächlich aus unangegriffenem 4-Brom-toluol bestehenden Vorlauf der Hauptfraktion das *2,4-Dinitrophenylhydrazon des 4-Acetyl-toluols*. Die Struktur aller dieser Dinitrophenyl-hydrazone haben wir durch Vergleich mit Kontrollpräparaten gesichert, die wir uns aus den zuverlässig reinen Ketonen bereitet hatten. Unabhängig davon lassen sich als Bestandteile des „Clausschen Ketons" nachweisen:

2-Acetyl-4-brom-toluol (VI) durch die Eigenschaften des krystallisierten Oxims vom Schmelzp. 109° und durch das Auftreten von *2-Methyl-5-brom-benzoesäure* beim Abbau mit Permanganat[1]);

3-Acetyl-4-brom-toluol (VII) durch die Abspaltung von HBr (Bildung von *3,5-Dimethyl-benzisoxazol* II) beim Erhitzen des Rohoxims mit Alkalilauge;

5-Acetyl-2-brom-toluol (VIII) durch das Auftreten von *3-Methyl-4-brom-benzoesäure* unter den Produkten des oxydativen Abbaus.

Den Mengen nach enthält es vor allem die Ketone VI und VIII, aber nur wenig von Keton VII. Demgemäß dürfte auch die Hauptmenge der von Claus und Mitarbeitern isolierten *4-Brom-isophtalsäure* aus VIII und nicht aus VII entstanden sein.

---

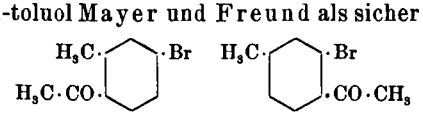
[1]) „*5-Methyl-2-brom-benzoesäure vom Schmelzp. 154—155°*", die Claus bei der Oxydation seines Acetyl-4-brom-toluols erhielt, hat sich als ein Gemisch von 2-Methyl-5-brom-benzoesäure mit *3-Methyl-4-brom-benzoesäure* erwiesen. Reine 5-Methyl-2-brom-benzoesäure war bisher noch nicht bekannt. Wir haben sie durch Verseifung ihres Nitrils gewonnen. Sie schmilzt bei 135°.

Daß bei der Acetylierung von 4-Brom-toluol nach Friedel-Crafts kein einheitliches Keton, sondern ein Gemisch von Isomeren gebildet wird, haben vor uns bereits Fritz Mayer und Walter Freund erkannt, ohne aber die Zusammensetzung dieses Gemischs aufzuklären und sich über die Ursachen seiner Entstehung zu äußern[1]). Wir haben deshalb ihre Versuche, soweit sie für uns von Interesse waren, mit der von ihnen vorgenommenen Abänderung der Claus'schen Vorschrift (Schwefelkohlenstoff an Stelle überschüssigen Acetylchlorids als Verdünnungsmittel) ebenfalls wiederholt. Auch im Vorlauf dieses „*Mayerschen Ketons*" konnten wir *4-Aceto-toluol* nachweisen. Das *Gemisch der 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone* aus der Hauptfraktion schmolz für sich und mit dem Roh-dinitrophenyl-hydrazon aus „Clausschem Keton" zusammen bei 222—223°. Das *Dinitrophenyl-hydrazon des 5-Acetyl-2-brom-toluols* (VIII) ließ sich daraus infolge seiner Schwerlöslichkeit in siedendem Eisessig leicht rein abscheiden. Den in Lösung gegangenen Rest, im wesentlichen wohl die *Dinitrophenyl-hydrazone von 2-Acetyl- und 3-Acetyl-4-brom-toluol* (VI und VII), haben wir nicht weiter untersucht. Ferner erhielten wir aus der Hauptfraktion in einer Ausbeute von 25 Proc. d. Th. ein krystallisiertes Oxim, das übereinstimmend mit den Angaben von Mayer und Freund bei 112—114° schmolz. Es war aber weder das bei der gleichen Temperatur schmelzende Oxim des 2-Acetyl-4-brom-toluols (IV) noch überhaupt ein einheitlicher Stoff, wie sich bei seiner Umlagerung mit Schwefelsäure herausstellte. Aus dem Umlagerungsprodukt konnten wir jedoch durch fraktionierte Krystallisation einheitliches *6-Acetamino-3-brom-toluol* vom Schmelzp. 158° gewinnen, das aus dem *Oxim des 6-Acetyl-3-brom-toluols* entstanden sein mußte. In dem „*Mayerschen Keton*" waren also *außer 2-Aceto-4-brom-toluol* (VI) *und 3-Aceto-4-brom-toluol* (VII) *noch 5-Acetyl-2-brom-toluol* (VIII) *und 6-Acetyl-3-brom-toluol* (IX) enthalten.

Dagegen haben wir darin kein 4-Acetyl-3-brom-toluol (X) gefunden (sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmilzt bei 161°!),

[1]) B. 55, 2049 (1922).

dessen Gegenwart in den Acetylierungsprodukten von 2-Brom- und 4-Brom-toluol Mayer und Freund als sicher annehmen[1]).



IX X

Daß bei der Acetylierung von 4-Brom-toluol nach Friedel-Crafts ein Gemisch verschiedener Stoffe gebildet wird, und daß in diesem 2-Acetyl- und 3-Acetyl-4-brom-toluol (VI und VII) enthalten sind, kann nach zahlreichen Beobachtungen ähnlicher Art, die im Schrifttum niedergelegt sind, heute nicht mehr überraschen. Überraschend und einer Erklärung bedürftig ist dagegen das Auftreten der beiden anderen Isomeren, des 5-Acetyl-2-brom-toluols (VIII) und des 6-Acetyl-3-brom-toluols (IX), sowie des Brom-freien 4-Acetyl-toluols. Um mit letzterem zu beginnen: Es ist nach unserer Ansicht nicht aus 4-Brom-toluol durch „Verdrängung" des Br, sondern unmittelbar durch Acetylierung von Toluol entstanden, dieses aber durch Disproportionierung von 4-Brom-toluol[2]):

$$2\,H_3C.C_6H_4Br = H_3C.C_6H_5 + H_3C.C_6H_3Br_2$$

5-Acetyl-2-brom-toluol und 6-Acetyl-3-brom-toluol dürften auf ähnliche Weise in das Isomerengemisch gelangt sein, das heißt durch Acetylierung von 2-Brom- und von 3-Brom-toluol, die vorher aus 4-Brom-toluol durch „Wanderung" des Br unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids gebildet waren — entsprechend der Umwandlung von reinem 4-Chlor-toluol in ein Gemisch der 3 Isomeren beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid, die Norris und Turner kürzlich beschrieben haben[3]). Wäre Br durch Acetyl an eine andere Stelle des Moleküls verschoben, so müßte sich das Acetyl in beiden Fällen in p-Stellung zum Methyl befinden. Daß

[1]) a. a. O., S. 2052 unten.

[2]) Daß 4-Brom-toluol unter den Bedingungen der Acetylierung nach Friedel-Crafts z. T. unter Bildung von Dibrom-toluol zersetzt wird, das seinerseits der Friedel-Crafts-Synthese nicht mehr zugänglich ist, haben wir in einem besonderen Versuch festgestellt.

[3]) C. 1939, II, 3396.

es sich in p-Stellung zum Br befindet, ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß es H in bereits vorhandenem 2-Brom- oder 3-Brom-toluol ersetzt hat. Die Möglichkeit, daß 5-Acetyl-2-brom-toluol (VIII) oder 6-Acetyl-3-brom-toluol (X) durch Umlagerung von fertigem 3-Acetyl-4-brom-toluol (VII) oder 2-Acetyl-4-brom-toluol (VI) nachträglich entstanden sein könnten, glauben wir durch besondere Versuche ausgeschlossen zu haben.

Die Nachprüfung der Clausschen Angaben über die *Acetylierung von 2-Brom-toluol und 3-Brom-toluol* hat uns in beiden Fällen keine Veranlassung gegeben, die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte anzuzweifeln. Das *Keton aus 2-Brom-toluol* ist nach Claus[1]) und nach Schöpf[2]) *5-Acetyl-2-brom-toluol* (VIII), nach Mayer und Freund ein Gemisch von diesem mit *4-Acetyl-3-brom-toluol* (X). Unser Präparat stimmte in seinen Eigenschaften mit zuverlässig reinem *5-Acetyl-2-brom-toluol* aus *5-Cyan-2-brom-toluol* überein. Es erstarrte beim Aufbewahren im Eisschrank und lieferte mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin ein einheitliches Hydrazon vom richtigen Schmelzpunkt. Volle Übereinstimmung fanden wir auch, als wir *3-Brom-toluol nach Claus und Brosius acetylierten*[3]) und das Produkt mit dem *Methyl-keton aus 6-Cyan-3-brom-toluol* verglichen. Claus und Brosius haben es ebenfalls als einheitlich betrachtet und seine Konstitution festgelegt, indem sie es zu 2-Methyl-4-brom-benzoesäure und 4-Brom-phtalsäure abbauten. Dagegen erwähnen Ganguly und Le Févre beiläufig, ohne nähere Angaben über die Versuchsbedingungen und die Ausbeuten zu machen, daß ihnen 3-Brom-toluol im Gegensatz zum 3-Chlor-toluol „überwiegend das 6-Acetyl-derivat", also keinen einheitlichen Stoff, geliefert habe[4]).

Schließlich geben wir noch eine *Übersicht über die Acetyl-brom-toluole, die wir aus den zugehörigen Cyan-brom-toluolen synthetisiert haben*, über die für die Gewinnung dieser Nitrile benutzten Ausgangsmaterialien und über die Schmelzpunkte der Keton-oxime und -dinitrophenyl-hydrazone:

[1]) J. pr. [2] **43**, 358 (1891).
[2]) B. **24**, 3768 (1891).
[3]) J. pr. [2] **43**, 361 (1891).
[4]) C. **1934**, II, 3244.

	Oxim	2,4-Dinitrophenyl-hydrazon
2-Acetyl-4-brom-toluol aus 2-Amino-4-nitro-toluol . .	Schmelzp. 113—114°	Schmelzp. 196°
3-Acetyl-4-brom-toluol aus 4-Amino-3-nitro-toluol . .	„ 131—132°	„ 170°
6-Acetyl-3-brom-toluol aus 6-Acetamino-3-brom-toluol	„ 104°	„ 164°
4-Acetyl-3-brom-toluol aus 4-Acetamino-3-brom-toluol	„ 126°	„ 161°
5-Acetyl-2-brom-toluol aus 5-Acetamino-2-brom-toluol	„ 110—111°	„ 236°

Beschreibung der Versuche.

I. Acetylierung des 4-Brom-toluols.

A. Acetylierung nach Claus.

46 g Aluminiumchlorid wurden bei 65—70° mit einem Gemisch aus 34 g 4-Brom-toluol (0,2 Mol) und 66 g Acetylchlorid (0,85 Mol) anteilsweise im Verlauf von $^3/_4$ Stunden versetzt. Dann überließ man das Ganze $^1/_2$ Stunde bei Raumtemperatur sich selbst, goß auf Eis, nahm mit Äther auf und fraktionierte nach dem Trocknen das Ergebnis aus 2 Ansätzen gemeinsam i. V. mit Widmer-Spirale. Die Hauptmenge des Vorlaufs ging bei der Siedetemperatur des 4-Brom-toluols über. Die Hauptfraktion sott nach nochmaliger Destillation unter 15 mm von 134—135°. Ausbeute daran 41 g.

Die zuerst übergegangenen Anteile des Vorlaufs lieferte mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin einen halogenfreien Niederschlag, der aus Eisessig in roten Nädelchen vom Schmelzpunkt 246° krystallisierte und sich durch seinen N-Gehalt und den Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat als *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon des 4-Acetyl-toluols* erwies.

21,4 mg Subst.: 3,26 ccm N_2 (19°, 753 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_4$ Ber. N 17,82 Gef. N 17,53.

Das orangerote *Dinitrophenyl-hydrazon aus der Hauptfraktion* schmolz roh um 225° und gab beim Umkrystallisieren aus Eisessig ein Gemisch von roten und gelben Nädelchen. Deshalb wurden 0,43 g davon (etwa 0,002 Mol)

in 10 ccm Alkohol gelöst und durch Zugabe der berechneten Mengen Dinitrophenyl-hydrazin-Lösung in 5 Anteilen fraktioniert gefällt. Aus der 5. Fraktion erhielten wir durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig einheitliche orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. 194°, Mischschmelzpunkt mit dem *Dinitrophenyl-hydrazon des 2-Acetyl-4-brom-toluols* (VI) unverändert. Aus den Mutterlaugen davon ließ sich durch Einengen und wiederholtes Umkrystallisieren des dabei anfallenden Produktes das *Dinitrophenyl-hydrazon des 3-Acetyl-4-brom-toluols* (VII) in orangefarbenen Nädelchen vom Schmelzp. 170° gewinnen. Das aus den 4 ersten Fraktionen erhaltene Dinitrophenyl-hydrazongemisch wurde mehrmals mit wenig Eisessig ausgekocht und der Rückstand in viel siedendem Eisessig gelöst. Er schied sich daraus in roten Nädelchen vom Schmelzp. 235° ab, war also das *Dinitrophenyl-hydrazon des 5-Acetyl-2-brom-toluols* (VIII).

35,6 mg Subst.: 4,44 ccm N_2 (23°, 759 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_4Br$ Ber. N 14,25 Gef. N 14,23.

Oximierung. 10,6 g der Hauptfraktion (0,05 Mol) wurden in Methanol 24 Stunden mit 7 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 10 g Kaliumacetat gekocht; dann wurde vom Kaliumchlorid abfiltriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in 1 n-Kalilauge gelöst, die Lösung durch Schütteln mit Tierkohle geklärt und danach durch Salzsäure gefällt. Die halbfeste Fällung erstarrte bei längerem Aufbewahren im Eisschrank z. T. krystallin. Die Krystalle ließen sich durch Anreiben mit kaltem Alkohol von beigemengtem Harz trennen. Sie bildeten nach 2-maligem Umlösen aus Methanol derbe, farblose Prismen vom Schmelzp. 113—114°, Mischschmelzpunkt mit dem *Oxim aus 2-Acetyl-4-brom-toluol* (VII) unverändert. Ausbeute 0,25 g. 0,2 g davon ergaben bei der Umlagerung mit Schwefelsäure 0,1 g *2-Acetamino-4-brom-toluol* (V), nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin farblose Nädelchen vom Schmelzp. 164°, übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat.

14,6 mg Subst. V: 0,82 ccm N_2 (20°, 748 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ Ber. N 6,14 Gef N 6,41.

Der nicht krystallisierende Teil des Rohoxims wurde nach dem Verdampfen des Alkohols mit Äther aufgenommen, halogenfrei gewaschen und nach dem Entäthern mit 20 ccm 4 n-Kalilauge + 20 ccm Methanol 1 Tag lang auf 150° erhitzt[1]). Danach war in dem Reaktionsgemisch *reichlich Br'* enthalten. Es war also jedenfalls 3,5-Dimethyl-

[1]) Vgl. Borsche u. Scriba, A. **541**, 289 (1939).

benzisoxazol entstanden, wenn auch nicht so viel, daß wir es hätten als solches isolieren können.

Oxydation. 6,4 g der Hauptfraktion wurden in 150 ccm 1n-Kalilauge verteilt mit 12,6 g Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad oxydiert. Danach wurde filtriert, aus dem alkalischen Filtrat der unangegriffene Rest des Ketons mit Dampf abgeblasen und nach Zusatz überschüssiger Salzsäure weiter destilliert, so lange noch etwas überging. Ausbeute an Rohsäure aus dem Destillat 1,3 g. Sie schmolz nach dem Umlösen aus Ligroin unscharf von 144—152°. Da dieser Schmelzpunkt sich auch bei mehrfachem Wechsel des Lösungsmittels nicht änderte, wurde die gesamte Säure in kochender Barytlauge gelöst. Daraus setzten sich beim Erkalten farblose Nadeln eines Bariumsalzes ab, das mit Salzsäure zerlegt *3-Methyl-4-brom-benzoesäure* vom Schmelzpunkt 205° ergab; Mischschmelzpunkt mit 3-Methyl-4-brom-benzoesäure aus dem Nitril (Schmelzp. 209°): 207°.

9,5 mg Subst.: 15,6 mg CO_2, 2,7 mg H_2O.

$C_8H_7O_2Br$ Ber. C 44,66 H 3,28 Gef. C 44,78 H 3,18.

Aus dem Filtrat von obigem Bariumsalz fällte Salzsäure eine zweite Säure, die roh bei 155—161°, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin bleibend bei 162° schmolz und durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat aus 2-Cyan-4-brom-toluol als *2-Methyl-5-brom-benzoesäure* identifiziert wurde.

B. Acetylierung nach F. Mayer und W. Freund.

34 g 4-Brom-toluol wurden mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit 30 g Aluminiumchlorid versetzt. Dazu wurden unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad in $^3/_4$ Stunde 20 g Acetylchlorid getropft. Nach weiteren $2^1/_2$ Stunden wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und am nächsten Tage wie üblich aufgearbeitet. Nach 2-maliger Destillation i. V. mit Widmer-Spirale betrug die Ausbeute an Keton vom Siedep.$_{23\ mm}$ 143—144° 28 g.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazone. Der Vorlauf ergab wieder eine kleine Menge *4-Acetyl-toluol-dinitrophenyl-hydrazon* vom Schmelzpunkt 246°. Das Dinitrophenyl-hydrazon aus der Hauptfraktion schmolz bei 222—223° und krystallisierte aus Eisessig ebenso uneinheitlich wie das Dinitrophenyl-hydrazongemisch aus „Clausschem Keton". Bei der Extraktion mit heißem Eisessig hinterließ es einen schwerlöslichen Rückstand von *5-Acetyl-2-brom-toluol-dinitrophenyl-hydrazon*, der aus viel kochendem Eisessig in roten Nädelchen vom Schmelzp. 235° herauskam. Die in Lösung gegangenen Bestandteile des Gemisches haben wir nicht weiter untersucht.

Oximierung. Wir folgten dabei der Vorschrift von Mayer und Freund, indem wir 10,6 g des Ketons mit 3,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 30 ccm Alkohol lösten, 2,7 g Natriumcarbonat und einige Tropfen Kalilauge 1 : 1 hinzufügten und $^1/_2$ Stunde kochten. Danach wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert. Aus dem Rückstand waren nach einigen Tagen 2,7 g Oxim auskrystallisiert, die sich aus Methanol + Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 112° absetzten. Mit dem bei 113—114° schmelzenden Oxim des 2-Acetyl-4-brom-toluols (IV) gemischt, verflüssigten sie sich um 87°. Dieses lag also jedenfalls nicht vor. Da weitere Krystallisationsversuche keinen Fortschritt brachten, isomerisierten wir den noch vorhandenen Rest des Stoffes mit Schwefelsäure. Aus dem Umlagerungsprodukt gewannen wir durch häufiges Umlösen erst aus Ligroin, dann aus verdünntem Alkohol schließlich eine kleine Menge farbloser Nadeln vom bleibenden Schmelzp. 158°, Mischschmelzpunkt mit 2-Acetamino-4-brom-toluol (V) um 135°, mit *6-Acetamino-3-brom-toluol* unverändert 158°. Das der Umlagerung unterworfene Oximgemisch hatte also jedenfalls das *Oxim des 6-Acetyl-3-brom-toluols* (IX) enthalten.

C. Disproportionierung von 4-Brom-toluol durch $AlCl_3$.

68 g 4-Brom-toluol vom Schmelzp. 28° wurden mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt und auf dem Wasserbad $2^1/_2$ Stunden mit 60 g Aluminiumchlorid erhitzt. Bei der Destillation mit Widmer-Spirale gingen etwa 5 g um 110° über [wohl in der Hauptsache Toluol], die Hauptmenge von 175—185°, dann folgte ein geringer Nachlauf. Aus letzterem erhielten wir bei nochmaliger Destillation 1,5 g *Dibrom-toluol* vom Siedep. 235—240°, bei 0° nicht erstarrend.

10,6 mg Subst.: 13,2 mg CO_2, 2,3 mg H_2O.

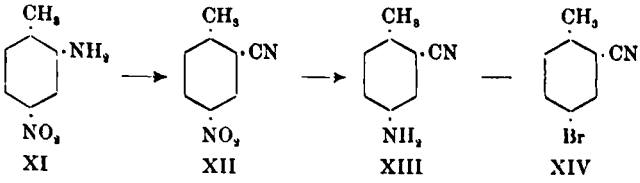
$C_7H_6Br_2$ Ber. C 33,60 H 2,40 Gef. C 33,96 H 2,44.

Die Hauptfraktion kochte bei der Rektifikation von 178—184° und erstarrte bei −20° auch nach dem Impfen mit festem 4-Brom-toluol nicht, war also auch noch kein reines Ausgangsmaterial.

D. Synthese des 2-Acetyl-4-brom-toluols (VII) aus 2-Cyan-4-brom-toluol.

2-Cyan-4-brom-toluol war bisher noch nicht bekannt[1]). Wir haben es aus *2-Amino-4-nitro-toluol* (XV) auf folgendem Wege gewonnen:

[1]) Der von Claus u. Kunath [J. pr. [2] **39**, 489 (1889)] als 2-Methyl-5-brom-benzo-nitril beschriebene Stoff war in Wirklichkeit *2-Methyl-4-brom-benzo-nitril.*



2-Cyan-4-nitro-toluol (XII). Es entsteht nach Landsberger[1]) beim Nitrieren von o-Tolunitril. Wir zogen aber vor, es aus 2-Amino-4-nitrotoluol nach Sandmeyer zu bereiten, da wir besondern Wert auf seine Reinheit legten. Aus dem Reaktionsgemisch mit Dampf abgeblasen und aus Methanol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln vom Schmelzp. 106°. Ausbeute etwa 50 Proc. d. Th.

2-Cyan-4-amino-toluol (XIII). Aus der Nitroverbindung (16 g), die in Methanol (160 ccm) aufgeschwemmt war, durch katalytische Reduktion (Pd-Tierkohle). Es krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 89°. Ausbeute 12 g.

2-Cyan-4-brom-toluol (XIV). 6,6 g des Amins (0,05 Mol) in 9,6 g Schwefelsäure wurden mit 100 g Eis verrührt, mit 3,5 Nitrit in 15 ccm Wasser diazotiert und mit einer 50° warmen Cu'-bromidlösung aus 6,2 g Kupfervitriol, 20 g Kaliumbromid und 1,6 g Kupferpulver umgesetzt. Schließlich wurde das gebromte Nitril mit Dampf übergetrieben und aus Methanol umgelöst, aus dem es sich in farblosen, bei 50° schmelzenden Nadeln absetzte.

22,5 mg Subst.: 1,44 ccm N_2 (22°, 743 mm).

C_8H_6NBr Ber. N 7,14 Gef. N 7,18.

2-Acetyl-4-brom-toluol (V). Wir kochten 6,5 g des Nitrils XIV ($^1/_{30}$ Mol) in 35 ccm Äther 10 Stunden mit einer Grignard-Lösung aus 13,5 g Methyljodid, zersetzten danach mit Eis und Schwefelsäure usw. Das Keton, das wir so erhielten, war ein farbloses, aromatisch riechendes Öl vom Siedep.$_{17\ mm}$ 128—132°, das auch bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank flüssig blieb. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th.

12,3 mg Subst.: 23,0 mg CO_2, 4,4 mg H_2O.

C_9H_9OBr Ber. C 50,71 H 4,26 Gef. C 51,00 H 4,46.

0,9 g davon wurden nach 1-stündigem Erwärmen mit 2 g Acetylchlorid und 1,2 g Aluminiumchlorid unverändert zurückgewonnen.

[1]) B. **31**, 2880 (1899).

Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus Eisessig in orangegelben Blättchen vom Schmelzp. 196°.

26,0 mg Subst.: 3,29 ccm N_2 (20°, 756 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_4Br$ Ber. N 14,25 Gef. N 14,55.

Oxim (IV). 2,1 g des Ketons in 20 ccm Methanol wurden 6 Stunden mit 1,4 g Hydroxylamin-chlorhydrat gekocht, dann mit Wasser ausgespritzt. Das Oxim (1,83 g) setzt sich beim Erkalten in derben, farblosen Prismen vom bleibenden Schmelzp. 113—114° ab.

30,4 mg Subst.: 1,61 ccm N_2 (18°, 756 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ Ber. N 6,14 Gef. N 6,13.

Durch heiße Schwefelsäure wird es zu *2-Acetamino-4-brom-toluol* (V) umgelagert, das aus Ligroin in farblosen, bei 164° schmelzenden Nadeln herauskommt.

17,8 mg Subst.: 0,99 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ Ber. N 6,14 Gef. N 6,41.

2-Methyl-5-brom-benzoesäure. 0,4 g des Nitrils XIV wurden mit 3,4 ccm Schwefelsäure + 1,7 ccm Wasser durch 6-stündiges Erhitzen auf 160—170° verseift. Die Säure schmolz nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 167°.

E. Synthese des 3-Acetyl-4-brom-toluols (VII) aus 3-Cyan-4-brom-toluol.

Vgl. darüber W. Borsche und W. Scriba, a. a. O.[1]).

Auch dieses Keton wird durch 1-stündiges Erwärmen mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nicht merklich verändert.

3-Acetamino-4-brom-toluol (III), aus dem Oxim des Ketons durch Umlagerung oder aus 3-Amino-4-brom-toluol durch Acetylieren, krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 126°.

5-Methyl-2-brom-benzoesäure, aus dem Nitril durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure 2 : 1 gewonnen, krystallisiert aus Ligroin in farblosen, bei 135° schmelzenden Nadeln.

4,777 mg Subst.: 7,795 mg CO_2, 1,450 mg H_2O. — 11,650 mg Subst.: 10,485 mg AgBr.

$C_8H_7O_2Br$	Ber.	C 44,66	H 3,28	Br 38,05
	Gef.	„ 44,50	„ 3,40	„ 38,30.

II. Acetylierung des 2-Brom-toluols.

Die Acetylierung des 2-Brom-toluols haben wir unter genau denselben Bedingungen wie die Acetylierung des

[1]) A. **541**, 288ff. (1939).

4-Brom-toluols nach Claus durchgeführt. Sie ergab etwa 70 Proc. d. Th. an *5-Acetyl-2-brom-toluol* (VIII) vom Siedepunkt$_{19\,mm}$ 157—159°, das bei längerem Aufbewahren im Eisschrank erstarrte, sich aber anders wie das „synthetische Keton" aus 5-Cyan-2-brom-toluol bei Zimmertemperatur wieder verflüssigte. Es enthielt also noch Beimengungen, die seinen Schmelzpunkt herabdrückten, aber nur so wenig davon, daß wir sie nicht fassen konnten.

Es lieferte ein *einheitliches 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon*, das aus heißem Eisessig in roten Nädelchen herauskam und für sich und mit dem Dinitrophenyl-hydrazon aus „synthetischem Keton" gemischt bei 234—235° schmolz.

23,4 mg Subst.: 3,0 ccm N_2 (25°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_4Br$ Ber. N 14,25 Gef. N 14,41.

Bei 6-stündigem Kochen seiner Methanol-lösung mit 2 Mol Hydroxylamin-chlorhydrat lieferte es ein einheitliches *Oxim*, aus Methanol farblose Nädelchen vom bleibenden Schmelzp. 108°, in einer Ausbeute von etwa 90 Proc. d. Th.

19,4 mg Subst: 1,07 ccm N_2 (25°, 754 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ Ber. N 6,14 Gef. N 6,20.

Bei der *Oxydation* mit Permanganat wurde es zunächst zu *3-Methyl-4-brom-benzoesäure* abgebaut, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin für sich und mit der Säure aus 5-Cyan-2-brom-toluol gemischt bei 205° schmolz. (Die Säure aus dem Nitril krystallisierte aus Ligroin in den gleichen Formen, schmolz aber etwas höher, bei 209°.)

5-Acetyl-2-brom-toluol (VIII) aus 5-Cyan-2-brom-toluol.

5-Cyan-2-brom-toluol gewannen wir nach Sandmeyer aus *5-Amino-2-brom-toluol* (Ausbeute 55 Proc. d. Th.), letzteres durch Bromieren von 3-Acetamino-toluol in Eisessig. Die Acetaminoverbindung schmolz bei 100°, das Amin daraus bei 81°. Das Nitril bildete nach dem Umlösen aus Methanol farblose Prismen vom Schmelzp. 55°.

16,8 mg Subst.: 1,09 ccm N_2 (20°, 752 mm).

C_8H_6NBr Ber. N 7,15 Gef. N 7,42.

5-Acetyl-2-brom-toluol. Wir ließen eine Lösung von 6,5 g des Nitrils in 35 ccm Äther in die Grignard-Lösung aus 13,5 g Methyljodid einlaufen, destillierten den Äther ab, erhitzten den Rückstand 30 Minuten auf dem Wasserbad und zersetzten ihn durch $^1/_2$-stündiges

Erwärmen mit verdünnter Essigsäure. So erhielten wir das Keton als farbloses Öl vom Siedep.$_{20\ mm}$ 156—160°, das nach einiger Zeit erstarrte und aus Methanol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 31—32° herauskam; Ausbeute etwa 60 Proc. d. Th.

10,8 mg Subst.: 20,0 mg CO_2, 3,9 mg H_2O.

C_9H_9OBr Ber. C 50,71 H 4,26 Gef. C 50,71 H 4,04.

Sein *Dinitrophenyl-hydrazon* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 235—236°, sein *Oxim* bei 110—111°.

III. Acetylierung des 3-Brom-toluols.

Ein Ansatz mit 34 g 3-Brom-toluol und einem Überschuß von Acetylchlorid als Lösungsmittel lieferte uns 73 Proc. der möglichen Ausbeute an *6-Acetyl-3-brom-toluol* (IX) als farbloses Öl vom Siedep.$_{17\ mm}$ 131—133°, das in seinen Eigenschaften und Abkömmlingen mit dem Keton aus 6-Cyan-3-brom-toluol völlig übereinstimmte. Gegen Aluminiumchlorid ist es empfindlicher als die Isomeren: von 4,5 g, die in 10 g Acetylchlorid mit 6 g davon 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt worden waren, ließ sich durch Zugabe von Eiswasser usw. nur ein Teil unverändert zurückgewinnen. Der Rest war verharzt.

Das *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 164°, Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat aus „synthetischem Keton" unverändert.

16,6 mg Subst.: 2,14 ccm N_2 (25°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_4Br$ Ber. N 14,25 Gef. N 14,49.

Das *Oxim* setzt sich aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 102° ab; Mischschmelzpunkt mit dem auf andere Weise dargestellten Oxim unverändert.

21,4 mg Subst.: 1,22 ccm N_2 (26°, 754 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ Ber. N 6,14 Gef. N 6,39.

6-Acetyl-3-brom-toluol (IX) aus 6-Cyan-3-brom-toluol.

6,5 g des Nitrils, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 66°, die wir über die bekannten Zwischenstufen hinweg aus 2-Acetamino-toluol gewonnen hatten, ließen wir unter denselben Bedingungen wie 5-Cyan-2-brom-toluol mit Methyl-Mg-jodid reagieren. Die Ausbeute an Keton

betrug etwa 75 Proc. der theoretischen. Es kochte unter 17 mm bei 132—136° und blieb auch bei mehrstündigem Abkühlen auf 0° flüssig.

14,2 mg Subst.: 26,2 mg CO_2, 5,2 mg H_2O.

C_9H_9OBr Ber. C 50,70 H 4,26 Gef. C 50,32 H 4,10.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon und *Oxim* besaßen die oben angegebenen Eigenschaften.

4-Acetyl-3-brom-toluol (X) aus 4-Cyan-3-brom-toluol.

3-Brom-4-cyan-toluol hat W. Scriba im hiesigen Institut schon vor einigen Jahren aus *3-Nitro-4-amino-toluol* über 3-Nitro-4-cyan-toluol und 3-Amino-4-cyan-toluol hinweg gewonnen. Einfacher gelangt man zu ihm durch Bromieren von 4-Acetamino-toluol und Austausch von CH_3. CO.NH. gegen CN. *3-Nitro-4-cyan-toluol* und seine Reduktion zu *3-Amino-4-cyan-toluol* hat bereits Niementowski beschrieben[1]). Wir haben letztere in Methanol mit katalytisch aktiviertem Wasserstoff durchgeführt. Dabei entsteht neben dem Aminonitril ziemlich viel des ebenfalls schon bekannten *Säureamids*, die sich aber durch Destillation gut voneinander trennen lassen. Siedep.$_{15\ mm}$ des Nitrils um 180°, Schmelzp. 94°; Siedepunkt$_{15\ mm}$ des Säureamids 214—218°, Schmelzp. 146°. *4-Cyan-3-brom-toluol* wird beim „Versandmeyern" des Amino-nitrils mit anschließender Dampfdestillation in einer Ausbeute von etwa 60 Proc. d. Th. erhalten. Es krystallisiert aus Methanol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 56°.

4-Acetyl-3-brom-toluol (XIV). Wir erhielten es aus dem Nitril nach dem wiederholt beschriebenen Verfahren in einer Ausbeute von 65 Proc. d. Th. als farbloses, auch im Eisschrank nicht erstarrendes Öl von charakteristischem Geruch und dem Siedep.$_{15\ mm}$ 134—136°.

9,8 mg Subst.: 18.3 mg CO_2, 3,5 mg H_2O.

C_9H_9OBr Ber. C 50,71 H 4,26 Gef. C 50,93 H 4,00.

Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in bronzefarbenen Blättchen vom Schmelzp. 161°.

6,7 mg Subst.: 0,82 ccm N_2 (21°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_4Br$ Ber. N 14,25 Gef. N 14,27.

Das *Oxim* bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol oder Petroläther (Siedep. 80°) seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 126°.

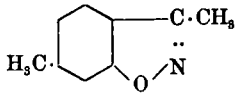
12,0 mg Subst.: 0,61 ccm N_2 (21°, 758 mm).

$C_9H_{10}ONBr$ Ber. N 6,14 Gef. N 5,86.

---

[1]) J. pr. [2], **40**, 4 ff. (1889).

3,6-Dimethyl-benzisoxazol



2,28 g des Oxims wurden nach den Angaben von Borsche und Scriba[1]) 9 Stunden mit wäßrig-methanolischer Kalilauge erhitzt. Sie lieferten 1,3 g des Indoxazons als farbloses, bei 0° nicht erstarrendes Öl vom Siedep.$_{14\ mm}$ 122—124°.

20,1 mg Subst.: 53,9 mg CO_2, 10,5 mg H_2O. — 30,2 mg Subst.: 2,57 ccm N_2 (22°, 762 mm).

C_9H_9ON	Ber.	C 73,44	H 6,17	N 9,52
	Gef.	„ 73,13	„ 5,85	„ 9,77.

Um den neuen Stoff durch einen krystallisierten Abkömmling zu charakterisieren, haben wir ihn nitriert. 0,73 g wurden in 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, unter Kühlung 1 ccm Schwefelsäure + 0,3 ccm Salpetersäure (D. 1,4) dazugetropft und nach 1-stündigem Stehen mit Eis verrührt. Das Rohprodukt (0,85 g) schmolz nach Sintern ab 100° unscharf von 146—153°. Durch Umlösen aus 90-proc. Alkohol (25 ccm) ließ es sich in 2 Isomere zerlegen. Das Hauptprodukt, das wir für *3,6-Dimethyl-5-nitro-benzisoxazol* halten, krystallisierte daraus in fast farblosen, derben Nadeln vom bleibenden Schmelzp. 161°.

11,7 mg Subst.: 1,54 ccm N_2 (27°, 751 mm).

$C_9H_8O_3N_2$ Ber. N 14,58 Gef. N 14,61.

In den Mutterlaugen davon fanden wir eine kleine Menge eines Stoffes von gleichem N-Gehalt (*3,6-Dimethyl-7-nitro-benzisoxazol*?), sternartig gruppierte Nädelchen (aus Sprit), die bei 106—110° schmolzen.

8,7 mg Subst.: 1,13 ccm N_2 (25°, 748 mm).

$C_9H_8O_3N_2$ Ber. N 14,58 Gef. N 14,53.

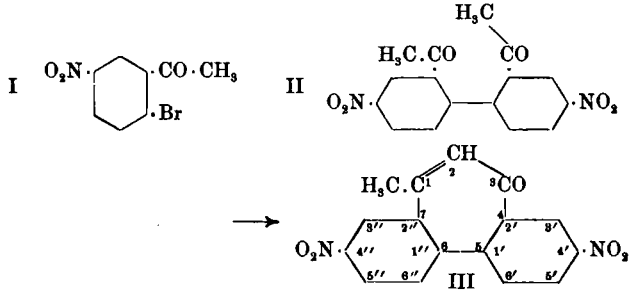
---

[1]) A. **541**, 289 (1939).

Synthesen mit 5-Nitro-2-brom-acetophenon;

von *Walther Borsche* und *Alfred Herbert*.

Nach Borsche und Scriba läßt sich aus 2-Brom-benzonitril und Methyl-Mg-jodid in recht guter Ausbeute 2-Brom-acetophenon gewinnen[1]). Dadurch ist auch das schon von Meisenheimer, Zimmer und v. Kummer beschriebene *5-Nitro-2-brom-acetophenon* (I)[2]) ein bequem zugänglicher Stoff geworden. Wir haben die Reaktionsfähigkeit des in ihm enthaltenen Br zu einigen Synthesen benutzt, über die wir im folgenden berichten wollen.

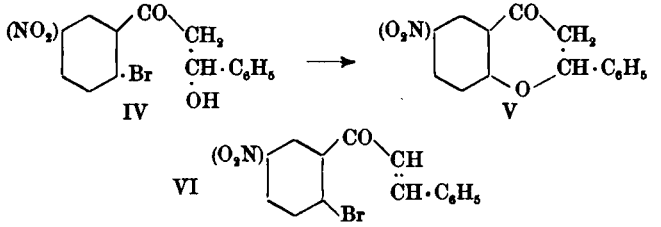


Zunächst versuchten wir, 2 Moleküle davon durch Erhitzen mit Kupferpulver zu *2,2'-Diacetyl-4,4'-dinitro-diphenyl* (II) zu verketten. Bei der dafür erforderlichen Temperatur trat aber bereits intramolekulare Kondensation zwischen den beiden Acetylen ein, die zu einem Stoff $C_{16}H_{10}O_5N_2$ führte. Da sich in ihm mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin ein Carbonyl nachweisen ließ, halten wir ihn für *1-Methyl-3-oxo-(4',4''-dinitro-dibenzo)-$\Delta^{1,4,6}$-cyclo-heptatrien* (III).

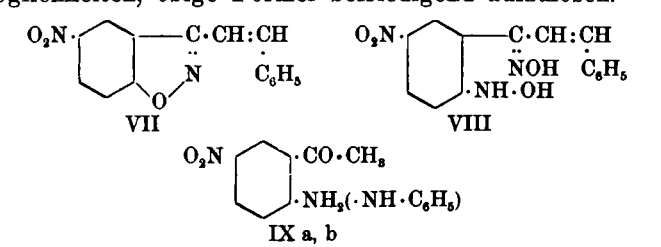
Borsche und Scriba haben sich vergeblich bemüht, das Aldol IV, das bei der Kondensation von 2-Brom-acetophenon mit Benzaldehyd zu Cinnamoyl-2-brom-benzol (VI)

[1]) A. **541**, 284 (1939).
[2]) A. **446**, 20 (1926).

als Zwischenstufe anzunehmen ist, in Gestalt des 2-Phenyl-dihydro-chromanons (V) zu fassen:

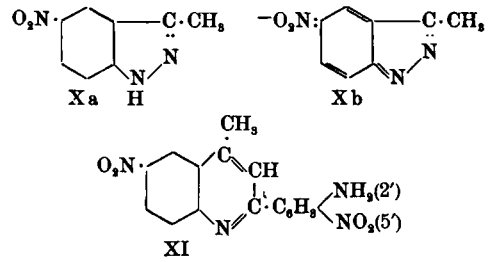


Wir haben den Versuch mit 5-Nitro-2-brom-acetophenon wiederholt, weil wir hofften, daß das Abfangen des Aldols durch Ringschluß zum Dihydro-chromanon in diesem Fall wegen der größeren Reaktionsfähigkeit des Br leichter gelingen würde. Er hat uns aber wieder nur das *Cinnamoyl-derivat* VI geliefert, daneben eine kleine Menge eines Stoffes $C_{23}H_{16}O_6N_2Br_2$, der augenscheinlich durch Anlagerung eines weiteren Moleküls Nitro-brom-acetophenon an die Cinnamoyl-verbindung entstanden war[1]). Auch die *Umwandlung des 5-Nitro-2-brom-1-cinnamoyl-benzols in das zugehörige Benzisoxazol* VII ist uns nicht geglückt. Denn es lieferte mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung kein normales Oxim, sondern einen halogenfreien Stoff, der sich in Alkalilauge mit violettroter Farbe löste. Seine Zusammensetzung entsprach annähernd der Formel $C_{15}H_{13}O_4N_3$ des *Hydroxylamino-nitro-cinnamoyl-benzol-oxims* VIII. Ob dieses tatsächlich vorlag, können wir noch nicht sagen. Es gibt auch andere Möglichkeiten, obige Formel befriedigend aufzulösen.



[1]) Entsprechend der Bildung von „Benzal-diacetophenon" $C_6H_5CH.(CH_2.CO.C_6H_5)_2$ aus 1 Benzaldehyd + 2 Acetophenon – H_2O [v. Kostanecki u. Rossbach, B. 29, 1488 (1896)].

Sehr glatt reagiert 5-Nitro-2-brom-acetophenon mit Ammoniak, Anilin und Hydrazin[1]). Dabei entstehen *2-Amino-5-nitro-acetophenon* (IXa), *2-Phenylamino-5-nitro-acetophenon* (IXb) und *3-Methyl-5-nitro-indazol* (Xa).



Xa Xb XI

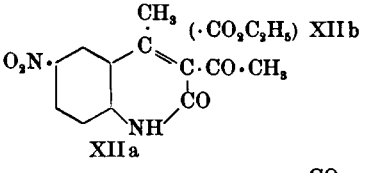
Letzteres ist, wie vorauszusehen, kaum gefärbt, gibt aber mit verdünnter Alkalilauge eine tief orangerote Lösung, deren Färbung jedenfalls durch die Anionen der aci-Form Xb verursacht wird.

2-Phenylamino-5-nitro-acetophenon (2-Acetyl-4-nitro-diphenylamin, IXb) ist vor uns schon von H. Jensen und F. Rethwisch aus 5-Nitro-2-chlor-acetophenon dargestellt und zu *9-Methyl-2-nitro-acridin* cyclisiert worden[2]). Dagegen war *2-Amino-5-nitro-acetophenon* (IXa) bisher noch nicht sicher bekannt. Denn daß es in dem Stoff vorlag, den E. Bamberger als Nebenprodukt bei der Umlagerung von 2-Aceto-phenyl-nitramin beobachtete[3]), ist erst durch seine Bildung aus 5-Nitro-2-brom-acetophenon bewiesen. Es sollte uns als Ausgangsmaterial für die Synthese von 6-Nitro-lepidinen dienen, hat sich dafür aber bisher nur in beschränktem Ausmaß verwenden lassen. 2 Moleküle davon vereinigen sich nämlich bei Anwesenheit von Alkali sehr leicht zu *2-(2'-Amino-5'-nitro-phenyl)-6-nitro-lepidin* (XI), das wegen seiner glatten Bildung und seiner geringen Löslichkeit auch dann als Hauptprodukt auftritt, wenn man Amino-nitro-acetophenon mit anderen Ketonen $R.CO.CH_3$ oder

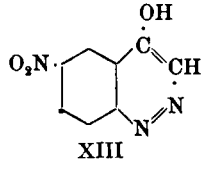
[1]) Über die Umsetzung mit Phenylhydrazin vgl. Borsche u. Scriba, a. a. O.

[2]) C. 1928, I, 2835. [3]) B. 48, 537 (1915).

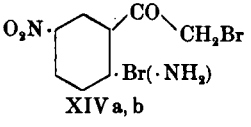
$R.CO.CH_2.R'$ zu kondensieren versucht. Dagegen liefert Amino-nitro-acetophenon beim Erhitzen mit Acetessigester oder Malonester in guten Ausbeuten *4-Methyl-3-acetyl-5-nitro-carbostyril* (XIIa) und *4-Methyl-6-nitro-carbostyril-3-carbonsäure-äthylester* (XIIb).



XIIa



XIII



XIVa, b

Neben letzterem entstehen wechselnde Mengen des zugehörigen *2-Acetyl-4-nitro-phenylamids*[1]).

Versuche, 2-Acetamino- oder 2-Benzoylamino-5-nitro-acetophenon nach Camps durch Erwärmen mit Alkalilauge in Oxychinoline umzuwandeln, hatten nicht das gewünschte Ergebnis[2]). Durch die Nitrogruppe in 5 ist die Haftfestigkeit der Acyle am N so stark geschwächt, daß sie abgespalten werden, ehe der Ringschluß eintritt. Es wird also zunächst Amino-nitro-acetophenon zurückgebildet, das dann, falls ein Laugenüberschuß vorhanden ist, in XI übergeht.

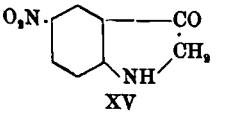
Überläßt man eine Lösung von 2-Acetyl-4-nitro-phenyl-diazoniumsulfat in Eisessig bei Zimmertemperatur sich selbst, bis sie keine Diazoreaktionen mehr gibt, so scheidet sie allmählich reichlich *4-Oxy-6-nitro-cinnolin* (XIII) ab.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf 5-Nitro-2-brom-phenacyl-bromid (XIV), das ebenfalls schon von Meisenheimer, Zimmer und v. Kummer dargestellt worden ist, sollte *5-Nitro-indoxyl* (XV) entstehen und daraus durch Oxydation *5,5'-Dinitro-indigo* (XVI):

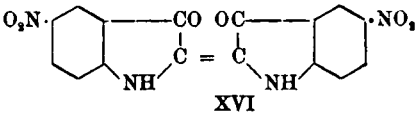
---

[1]) Vgl. die Reaktion zwischen 2-Amino-benzophenon und Malonester [Borsche u. Sinn, A. 538, 288 (1939)].

[2]) B. 32, 3228 (1899).



XV



XVI

In dieser einfachen Form haben wir die Synthese aber nicht durchführen können. Auch Ringschlußversuche mit *2-Amino-5-nitro-phenacyl-bromid* (XIV b), das wir aus 2-Amino-5-nitro-acetophenon durch Bromieren in Chloroform gewonnen hatten, brachten uns nicht ans Ziel. Wir erreichten es erst, als wir in Erinnerung an die gute Alkylierbarkeit des Acetanilids den Ansatz mit *2-Acetamino-5-nitro-phenacyl-bromid* wiederholten. 5,5'-Dinitro-indigo ist vor uns bereits von A. v. Baeyer aus 5-Nitro-isatinchlorid durch Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff[1]) und von I. van Alphen beim Nitrieren von Indigo in Acetanhydrid[2]) erhalten worden. Ihre Angaben über seine Eigenschaften decken sich mit unseren Beobachtungen.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial.

2-Brom-acetophenon. 14,6 g Magnesiumspäne werden mit 240 ccm Äther übergossen und auf − 20° abgekühlt. Dann wird unter weiterer Kühlung Brommethyl eingeleitet, das aus 72 g Kaliumbromid wie üblich dargestellt, gewaschen und getrocknet ist. Wenn alles Magnesium gelöst ist, versetzt man langsam unter Umschütteln mit einer Lösung von 36 g 2-Brom-benzo-nitril in 160 ccm Äther, kocht 16 Stunden auf dem Wasserbad und arbeitet auf wie früher angegeben. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th.

2-Brom-acetophenon-2,4-dinitrophenyl-hydrazon krystallisiert aus Alkohol in bronzefarbenen Blättchen vom Schmelzp. 188—189°.

5-Nitro-2-brom-acetophenon. Bei der Nitrierung des 2-Brom-acetophenons hielten wir uns an die Vorschrift von Meisenheimer, Zimmermann und v. Kummer. Ausbeute an Rohprodukt über 90 Proc. d. Th.; an reinem Keton, langen, farblosen, in Büscheln zusammenstehenden Nadeln vom Schmelzp. 87° (aus Alkohol), 75 Proc. d. Th. Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallysiert aus Essigester in orangefarbenen Blättchen, die bei 211° schmelzen.

24,2 mg Subst.: 3,56 ccm N_2 (23°, 755 mm).

$C_{14}H_{10}O_6N_5Br$ Ber. N 16,51 Gef. N 16,70.

[1]) B. 12, 1316 (1879). [2]) C. 1938, II, 3239.

1-Methyl-3-oxo-(4′,4″-dinitro-dibenzo)-$\Delta^{1,4,6}$-cycloheptatrien (III).

1,22 g Nitro-brom-acetophenon wurden mit 0,6 g Kupferpulver („Naturkupfer C") verschmolzen und nach gutem Durchmischen im Ölbad 20 Minuten auf 220° erhitzt. Dabei kondensierten sich im oberen Teil des Reagenzglases feine Wassertröpfchen. Nach dem Erkalten wurde die zerkleinerte Schmelze mit Benzol ausgezogen, der gelöste Teil aus (wenig) Benzol + Ligroin und danach aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich in feinen, gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 195° absetzte.

4,810 mg Subst.: 10,945 mg CO_2, 1,470 mg H_2O. — 2,714 mg Subst.: 0,219 ccm N_2 (22°, 755 mm).

$C_{16}H_{10}O_5N_2$	Ber.	C 61,94	H 3,23	N 9,03
	Gef.	„ 62,06	„ 3,42	„ 9,19.

Das *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* des Stoffes wurde aus seiner Lösung in heißem Chloroform durch Alkohol als orangerotes, feinkrystallines Pulver vom Schmelzp. 295° gefällt.

9,2 mg Subst.: 1,40 ccm N_2 (25°, 754 mm).

$C_{22}H_{14}O_8N_6$ Ber. N 17,14 Gef. N 17,10.

1-Cinnamoyl-5-nitro-2-brom-benzol (VI) und 3-Phenyl-1,5-di-(5-nitro-2-brom-phenyl)-1,5-dioxopentan, $C_6H_5CH(CH_2.CO.C_6H_3Br.NO_2)_2$.

Eine Lösung von 2,44 g Nitro-brom-acetophenon (0,01 Mol) und 1,2 g Benzaldehyd in 80 ccm Alkohol, die wir mit 1 ccm 2,5 n-Natronlauge versetzt hatten, begann nach einiger Zeit Krystalle abzuscheiden. Nach 2 Tagen wurden sie abfiltriert, durch ein Sieb von beigemengtem Pulver getrennt und danach durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 106° und der Zusammensetzung des *Cinnamoyl-nitro-brom-benzols* erhalten.

14,1 mg Subst.: 0,54 ccm N_2 (24°, 750 mm).

$C_{15}H_{10}O_5NBr$ Ber. N 4,22 Gef. N 4,30.

Sein *Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisierte aus Essigester in orangeroten Nädelchen, welche bei 254—256° unter geringer Zersetzung schmolzen.

17,8 mg Subst.: 2,18 ccm N_2 (27°, 757 mm).

$C_{20}H_{14}O_6N_6Br$ Ber. N 13,67 Gef. N 13,73.

Das abgesiebte Pulver löste sich schwer in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, aus dem es sich in farblosen, bei 160° schmelzenden Nadeln absetzte.

23,7 mg Subst.: 1,02 ccm N_2 (24°, 754 mm).

$C_{28}H_{16}O_6N_2Br_2$ Ber. N 4,86 Gef. N 4,85.

5-Nitro-2-brom-1-cinnamoyl-benzol und Hydroxylamin. Aus einer Lösung von 0,5 g des Ketons, 0,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm Alkohol wurden nach 5-stündigem Kochen durch Wasser gelbe, halogenfreie Nädelchen gefällt, die sich in verdünnter Alkalilauge mit violettroter Farbe lösten und beim Ansäuern unverändert wieder abschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff begannen sie zwar etwas unterhalb 360° zu sintern und sich zu zersetzen, waren aber bis zu dieser Temperatur noch nicht geschmolzen. Ihre Zusammensetzung wies auf die im übrigen noch nicht nachgeprüfte Formel $C_{15}H_{13}O_4N_3$ eines *Hydroxylamino-nitro-cinnamoyl-benzol-oxims* (VIII).

4,646 mg Subst.: 10,020 mg CO_2, 1,830 mg H_2O. — 14,2 mg Subst.: 1,70 ccm N_2 (16°, 755 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_3$	Ber.	C 60,18	H 4,38	N 14,05
	Gef.	„ 58,82	„ 4,41	„ 13,96.

3-Methyl-5-nitro-indazol (Xa).

1,22 g Nitro-brom-acetophenon wurden in 30 ccm Alkohol mit 1,0 g Hydrazinhydrat 8 Stunden gekocht. Danach fällte Wasser das Indazol in gelblichen Nadeln. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 213° und lösten sich mit orangeroter Farbe in verdünnter Natronlauge.

21,0 mg Subst.: 4,45 ccm N_2 (26°, 755 mm).

$C_8H_7O_2N_3$ Ber. N 23,73 Gef. N 23,73.

2-Amino-5-nitro-acetophenon (IXa).

Nach einigen Vorversuchen fanden wir es am vorteilhaftesten, 4,9 g des Bromketons mit 60 ccm alkoholischen Ammoniaks im Rohr 16 Stunden auf 100° zu erhitzen. Nach

dem Erkalten wurde filtriert und stark eingeengt, so daß die Hauptmenge des Amins in kleinen gelben Prismen auskrystallisierte. Das Filtrat davon dampften wir zur Trockne und zerlegten den Rückstand durch Digestion mit kalter konz. Salzsäure. Dabei blieben 0,5 g nicht umgesetzten Ausgangsmaterials ungelöst. Aus der davon abfiltrierten Säure fiel beim Verdünnen der Rest der Base in gelben Nädelchen aus. Sie schmolz nach dem Umlösen aus Ligroin bei 151 bis 152° (Bamberger, a. a. O.: 150—151°).

18,9 mg Subst.: 2,68 ccm N_2 (27°, 755 mm).

$C_8H_8O_3N_2$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,82.

Ihr *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisierte aus Xylol in carminroten Nadeln, die sich bei 306° zersetzten.

9,2 mg Subst.: 1,89 ccm N_2 (26°, 757 mm).

$C_{14}H_{12}O_6N_6$ Ber. N 23,33 Gef. N 23,11.

2-Acetamino-5-nitro-acetophenon. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp. 152—153°.

12,0 mg Subst.: 1,35 ccm N_2 (25°, 757 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,69.

0,45 g davon wurden in 10 ccm Alkohol mit 1 ccm 2,5 n-Natronlauge 2 Stunden gekocht, dann zur Trockne gedampft. Der Rückstand schmolz nach dem Ausziehen mit Wasser bei 152° (Mischschmelzpunkt mit Amino-nitro-acetophenon unverändert), das Dinitrophenyl-hydrazon daraus bei 306°.

2-Benzoylamino-5-nitro-acetophenon. 0,9 g der Base wurden mit 0,7 g Benzoylchlorid 15 Minuten auf 150° erhitzt, danach aus Benzol + Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln. die bei 193° schmolzen und sich wie das Acetylderivat mit tiefgelber Farbe in verdünnter Natronlauge lösten.

11,1 mg Subst.: 0,97 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 10,08.

Als 0,57 g davon in 40 ccm Alkohol mit 2 ccm 2,5 n-Natronlauge auf dem Wasserbad 3 Stunden erwärmt wurden, begann sich sehr bald *2-(2'-Amino-5'-nitro-phenyl)-6-nitro-lepidin* (XI) in gelben Nadeln abzuscheiden (0,11 g, Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Nitrobenzol 320°). Das Filtrat davon lieferte nach starkem Einengen auf Wasserzusatz *2-Amino-5-nitro-acetophenon*, das wie vorher identifiziert wurde.

Synthesen von Chinolinabkömmlingen.

2-(2'-Amino-5'-nitro-phenyl)-6-nitro-lepidin (XI). 0,9 g Amino-nitro-acetophenon (0,005 Mol) wurden mit 40 ccm Alkohol und 5 ccm 0,5 n-Natronlauge 8 Stunden gekocht. Danach wurde der Niederschlag heiß abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 320° unter Zers. schmolzen, sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe lösten und beim Verdünnen wieder ausfielen. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

11,9 mg Subst.: 26,0 mg CO_2, 4,0 mg H_2O. — 14,1 mg Subst.: 2,20 ccm N_2 (24°, 748 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_4$	Ber.	C 59,26	H 3,70	N 17,28
	Gef.	„ 59,59	„ 3,76	„ 17,46.

4-Methyl-3-acetyl-6-nitro-carbostyril (XIIa). 0,9 g des Ketons wurden mit 1 g Acetessigester 2 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Das Gemisch erstarrte beim Erkalten zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen, der mit Alkohol verrieben, abgesaugt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Der Stoff setzte sich daraus in farblosen Nadeln ab, die bei 340—341° unter Zers. schmolzen. Ausbeute 0,75 g.

11,5 mg Subst.: 24,8 mg CO_2, 4,0 mg H_2O. — 15,3 mg Subst.: 1,58 ccm N_2 (25°, 754 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2$	Ber.	C 58,54	H 4,07	N 11,38
	Gef.	„ 58,81	„ 3,89	„ 11,61.

4-Methyl-6-nitro-carbostyril-3-carbonsäure-äthylester.

0,9 g des Ketons wurden mit 2 g Malonsäure-diäthylester 5 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich aus dem Gemisch 0,3 g gelblicher Nadeln ausgeschieden, die abgesaugt, mit etwas Äther gewaschen und mehrfach aus Malonester oder Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen danach bei 326° unter Zers. Ihr N-Gehalt entsprach der Formel $C_{19}H_{14}O_7N_4$ des *4-Methyl-6-nitro-carbostyril-4-carbonsäure-(2-acetyl-4-nitro-phenyl)-amids.*

9,7 mg Subst.: 1,15 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_{19}H_{14}O_7N_4$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,67.

Aus dem Filtrat davon wurden die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand war *Methyl-nitro-carbostyril-*

carbonsäure-äthylester. Er kam aus Eisessig in blaßgelben Blättchen von rhombischem Umriß und dem Schmelzp. 300° heraus.

14,4 mg Subst.: 1,33 ccm N_2 (25°, 753 mm).

$C_{18}H_{12}O_5N_2$ Ber. N 10,15 Gef. N 10,35.

4-Oxy-6-nitro-cinnolin (XIII).

Wir lösten 1,8 g Amino-nitro-acetophenon in 25 ccm Eisessig, versetzten mit 5 ccm Schwefelsäure + 1 ccm Wasser und gaben zu dem auf 5° abgekühlten Gemisch unter gutem Rühren 0,7 g fein zerriebenes Natriumnitrit in kleinen Anteilen. Das Ganze verwahrten wir bis zum nächsten Morgen im Kühlschrank, erwärmten es danach kurze Zeit (bis zum Verschwinden der Diazoreaktionen) auf dem Wasserbad und ließen es weiter bei Zimmertemperatur stehen. Im Lauf der nächsten Tage setzte sich daraus das rohe Nitro-oxy-cinnolin in derben, braunen Rhomboedern (1,5 g) ab. Es krystallisierte aus Nitrobenzol in bräunlichen Nadeln vom Schmelzp. 343—344°, löste sich mit orangegelber Farbe in verdünnter Natronlauge und wurde durch Salzsäure unverändert in gelben Nädelchen wieder daraus gefällt.

12,6 mg Subst.: 23.2 mg CO_2, 2,8 mg H_2O. — 18,0 mg Subst.: 3,46 ccm N_2 (18°, 752 mm).

$C_8H_5O_3N_3$	Ber.	C 50,26	H 2,62	N 21,99
	Gef.	„ 50,22	„ 2,49	„ 22,14.

2-Amino-5-nitro-phenacyl-bromid (XIVb).

Wir erhielten es, als wir 1,8 g Amino-nitro-acetophenon in 100 ccm Chloroform mit 0,6 ccm Brom im zerstreuten Tageslicht erst 1 Stunde bei Zimmertemperatur, danach bis zur Entfärbung auf dem mäßig warmen Wasserbad stehen ließen. Dann wurde eingedampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol digeriert und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. 164—165°.

11,4 mg Subst.: 1,10 ccm N_2 (19°, 752 mm).

$C_8H_7O_3N_2Br$ Ber. N 10,81 Gef. N 11,08.

2-Acetamino-5-nitro-phenacyl-bromid.

1,1 g Acetamino-nitro-acetophenon in 40 ccm Eisessig wurden mit einer Lösung von 0,8 g Brom in 4 ccm Eisessig und etwas Jod bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde

mit Wasser ausgefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Es bildete danach gelbliche bei 150—152° schmelzende Nadeln.

14,2 mg Subst.: 1,2 ccm N_2 (23°, 753 mm).

$C_{10}H_9O_4N_2Br$ Ber. N 9,30 Gef. N 9,57.

5,5'-Dinitro-indigo (XVI).

Wir lösten 0,23 g des Acetaminophenacylbromids (0,001 Mol) in 30 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser, versetzten die siedende Lösung mit 10 ccm kalt gesättigter Sodalauge und saugten unter weiterem Erhitzen etwa 10 Minuten einen langsamen Luftstrom hindurch. Dabei schied sich der Dinitro-indigo in violettroten Flocken (0,07 g) ab. Sie lösten sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in siedendem Nitrobenzol mit kirschroter Farbe und krystallisierten aus letzterem in violetten Nadeln mit grünschillernder Oberfläche, die bis 375° noch nicht geschmolzen waren.

11,3 mg Subst.: 22,7 mg CO_2, 2,1 mg H_2O. — 22,1 mg Subst.: 2,98 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_{16}H_8O_6N_4$ Ber. C 54,55 H 2,27 N 15,91
Gef. „ 54,79 „ 2,08 „ 15,55.

(Abgeschlossen am 25. Februar 1941.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H. (Geschäftsführer: Senat. e. h. H. Degener), Berlin W 35, Woyrschstr. 37
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig

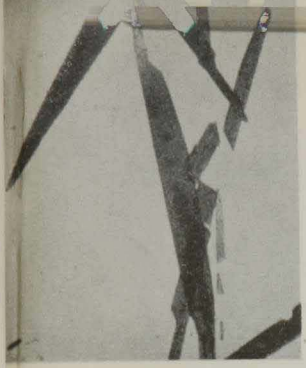


Fig. 1.
Chlorin e_6-dimethylester.

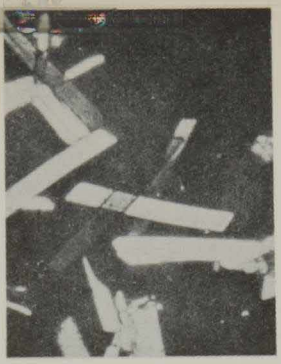


Fig. 2.
„Unstabiler Chlorin 4"-monomethylester (polaris. Licht).

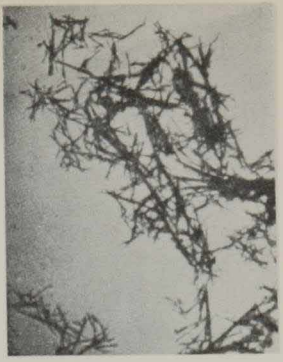


Fig. 3.
Purpurin 4-dimethylester.

Fig. 4.
„Körper 558 mμ".

Spektren verschiedener Purpurine.

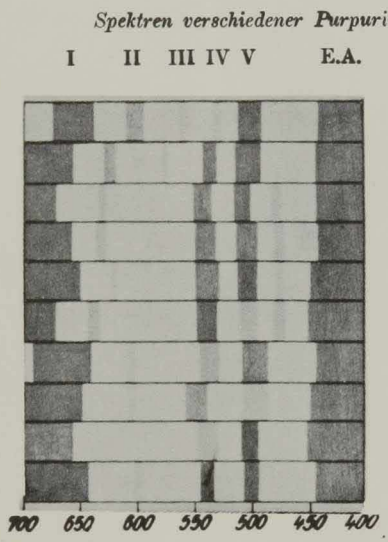


Fig. 5.

[1]) Während sich bei den übrigen Purpurinen die beigefügte Zahl auf die Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül bezieht, ist sie bei Purpurin 18 auf die Salzsäurezahl bezogen [Am. Soc. **52**, 3013 (1930)].

Zu Martin Strell, „Zur Kenntnis der Purpurine. Über Purpurin 4." (Seite 252).

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA